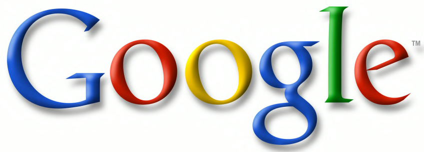


Gustav Dresel
Würzburg S-S 1878

KURZE ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN ANALYSE.

ZUM GEBRAUCHE BEIM UNTERRICHT

IN

CHEMISCHEN LABORATORIEN

BEARBEITET

VON

DR. **LUDWIG MEDICUS**,
PRIVATDOCENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT
WÜRZBURG.

TÜBINGEN, 1878.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Druck von H. Laupp in Tübingen.

Meine »Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse« wurde zunächst zum Gebrauche im Würzburger Universitäts-Laboratorium bearbeitet. Herrn Professor Wislicenus für seine freundliche Unterstützung durch Rath und That meinen innigsten Dank!

Würzburg, October 1877.

Dr. L. Medicus.

Inhaltsverzeichniss.

I.

VERHALTEN DER BASEN.

Erste Gruppe.

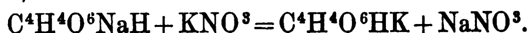
Die **Kalium-, Natrium-** und **Ammoniumverbindungen** sind im Allgemeinen löslich. Sie lassen sich unter einander durch die folgenden Reactionen unterscheiden.

1. Kaliumverbindungen.

a) Sie werden aus neutraler oder saurer Lösung durch Platinchlorid gefällt als gelbes, krystallinisches Kaliumplatinchlorid, $PtCl^6K^2$ oder $PtCl^4 \cdot 2KCl$.

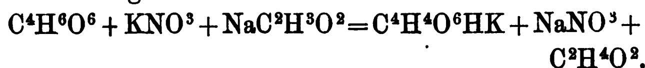
Der Niederschlag scheidet sich aus verdünnten Lösungen erst allmählich aus; Alkohol, worin er unlöslich, begünstigt seine Abscheidung.

b) In neutralen Lösungen der Kaliumsalze erzeugt saures weinsaures Natrium einen körnig krystallinischen Niederschlag, saures weinsaures Kalium, $C^4H^4O^6HK$:



$$C^4H^4O^6NaH + KNO^3 = C^4H^4O^6HK + NaNO^3.$$

Alkalische Lösungen versetzt man hiebei mit etwas Essigsäure. Auch kann man mit Weinsäure fällen, doch ist hiebei essigsaures Natrium zuzusetzen:



$$C^4H^6O^6 + KNO^3 + NaC^2H^3O^2 = C^4H^4O^6HK + NaNO^3 + C^2H^4O^2.$$

Verdünnte Kaliumlösungen geben erst bei längerem Stehen den stets körnig krystallinischen Niederschlag.

c) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt anscheinend amorphes, durchscheinendes *Kieselfluorkalium*, $SiFl^6K^2$.

Dieses Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

d) Die *Kaliumsalze* färben die Flamme *blauviolett*. Betrachtet man die Kaliumflamme durch ein mit *Indigolösung* gefülltes Prisma oder durch ein *blaues Glas* (*Kobaltglas*), so erscheint sie *carmoisinroth*.

2. Natriumverbindungen.

a) *Platinchlorid* fällt die Natriumlösungen *nicht*; ebenso entsteht durch *Weinsäure kein* Niederschlag.

b) Versetzt man eine neutrale oder alkalische Natriumlösung mit einer Lösung von *saurem pyroantimonsaurem Kalium*, $Sb^2O^7H^2K^2$, so erhält man einen *krystallinischen* Niederschlag von *saurem pyroantimonsaurem Natrium*, $Sb^2O^7H^2Na^2(+6H^2O)$:



$$Sb^2O^7H^2K^2 + 2NaCl = Sb^2O^7H^2Na^2 + 2KCl.$$

Reiben der Gefässwände mittelst eines Glasstabes begünstigt die Abscheidung des Niederschlages, der in verdünnten Lösungen erst allmählich sich bildet. Saure Natriumlösungen sind mit kohlensaurem Kalium zu neutralisiren.

c) *Natriumsalze* ertheilen der Flamme eine intensiv *gelbe* Färbung, welche die Kaliumfärbung verdeckt. Durch ein *Indigoprisma* oder *Kobaltglas* wird die Natriumflamme verdeckt.

3. Ammoniumverbindungen.

a) Die *Ammoniumsalze* sind durch ihre Flüchtigkeit characterisirt.

b) Versetzt man die Lösung eines Ammoniumsalzes mit etwas Natronlauge, so entwickelt sich Ammoniakgas, am Geruch, sowie an der Braunfärbung eines feuchten Curcumapapieres zu erkennen.



$$NH^4Cl + NaOH = NaCl + NH^3 + H^2O.$$

Man kann das Ammoniak auch dadurch nachweisen, dass man einen mit einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul befeuchteten Streifen von Filtrirpapier den entweichenden Dämpfen aussetzt; er wird sofort schwarz (vgl. bei Quecksilberoxydul).

c) Platinchlorid fällt gelbes krystallinisches Ammoniumplatinchlorid, $PtCl^6(NH^4)^2$ oder $PtCl^4 \cdot 2NH^4Cl$ (vgl. bei Kalium).

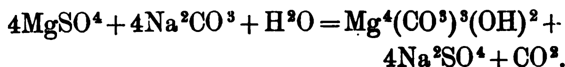
d) Weinsäure und saures weinsaures Natrium fällen krystallinisches saures weinsaures Ammonium, $C^4H^4O^6HNH^4$ (vgl. bei Kalium).

Zweite Gruppe.

Die Salze von **Baryum**, **Strontium**, **Calcium** und **Magnium** werden durch kohlensaure Alkalien gefällt; es entstehen die Carbonate $BaCO^3$, $SrCO^3$, $CaCO^3$, bei Magnium basisches Salz, z. B. $Mg^4(CO^3)^3(OH)^2$.



$BaCl^2 + Na^2CO^3 = BaCO^3 + 2N$[illegible] Cl



$$4MgSO^4 + 4Na^2CO^3 + H^2O = Mg^4(CO^3)^3(OH)^2 + 4Na^2SO^4 + CO^2.$$

In ursprünglich sauren Lösungen, sowie bei Anwendung des gewöhnlichen (anderthalbfach) kohlensauren Ammoniums, $(NH^4)^2CO^3 + 2CO^3H(NH^4)$, tritt erst beim Kochen vollständige Fällung ein, da zuerst theilweise saure Salze entstehen, z. B. $Ba(CO^3H)^2$, die dann beim Kochen zersetzt werden: $Ba(CO^3H)^2 = BaCO^3 + CO^2 + H^2O$. (Ueber das Ver-

halten der Magniumsalze zu kohlensaurem Ammonium vergleiche unten.) — Auch durch phosphors. Alkalien werden die Salze dieser Gruppe gefällt (als Phosphate).

1. Baryumsalze.

a) Schwefelsäure und die löslichen Sulfate, selbst Calcium- und Strontiumsulfatlösung fällen feinpulveriges schwefelsaures Baryum, $BaSO^4$, in Säuren unlöslich.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt krystallinisches Kieselfluorbaryum, $SiFl^6Ba$.

In verdünnten Lösungen erfolgt die Fällung allmählich; Alkohol begünstigt sie.

c) Oxalsaures Ammonium gibt einen Niederschlag von oxals. Baryum, $C^2O^4Ba(+H^2O)$, der sich frisch gefällt auch in Essigsäure und Oxalsäure löst.

d) Baryumsalze färben die Flamme gelbgrün.

e) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen Baryumverbindungen eine weisse ungeschmolzene Masse, die mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht grau wird.

2. Strontiumsalze.

a) Schwefelsäure und die löslichen Sulfate, auch Calciumsulfat fällen aus Strontiumlösungen weisses, gewöhnlich krystallinisches schwefels. Strontium, $SrSO^4$. In verdünnten Lösungen, sowie bei Anwendung von Calciumsulfat erfolgt die Fällung nur allmählich. In Weingeist ist Strontiumsulfat unlöslich.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Strontiumlösungen nicht.

c) Oxals. Ammonium fällt pulveriges oxals. Strontium, $C^2O^4Sr(+2\frac{1}{2}H^2O)$, in Essigsäure und Oxalsäure schwer löslich.

d) Strontiumsalze färben die Flamme lebhaft carmoisinroth; durch das blaue Glas betrachtet erscheint die Flamme purpurroth.

e) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen die Strontiumverbindungen weisse ungeschmolzene Massen, die beim Glühen stark leuchten und, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, grau werden.

3. Calciumsalze.

a) Schwefelsäure fällt nur concentrirte Calciumlösungen direct als krystallinisches Calciumsulfat, $CaSO^4 + 2H^2O$. Verdünnte Lösungen werden entweder nur allmählich oder gar nicht gefällt. Dagegen tritt auf Zusatz von Alkohol stets, wenn auch langsam, Fällung ein.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Calciumlösungen nicht.

c) Oxals. Ammonium fällt pulveriges oxals. Calcium, $C^2O^4Ca + H^2O$ (oder aus verdünnteren Lösungen theilweise mit $3H^2O$). Es löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, nicht in Essigsäure oder Oxalsäure.

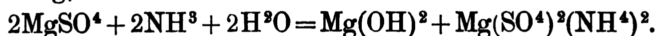
d) Calciumsalze färben die Flamme gelbroth. Die Flamme erscheint durch ein blaues Glas betrachtet schwach grüngrau.

e) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht liefern die Calciumsalze eine weisse, unschmelzbare, stark leuchtende Masse, die mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht grau wird.

4. Magniumsalze.

a) Ammoniak fällt aus neutralen Magniumsalzen nur einen Theil als voluminöses Magniumhydroxyd, der andere Theil bleibt, mit dem bei der Umsetzung ge-

bildeten Ammoniumsalz zu einem Doppelsalz vereinigt, in Lösung, z. B.:



$$2MgSO^4 + 2NH^3 + 2H^2O = Mg(OH)^2 + Mg(SO^4)^2(NH^4)^2.$$

Diese Doppelsalze werden durch geringen Ammoniaküberschuss nicht zerlegt. — Diese Bildung von Doppelsalzen bewirkt auch, dass Magniumverbindungen bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium nicht durch Ammon gefällt werden, wie auch das gefällte Magniumhydroxyd sich in Chlorammonium löst:



$$Mg(OH)^2 + 4NH^4Cl = MgCl^2 \cdot 2NH^4Cl + 2NH^3 + H^2O.$$

b) Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydroxyd fällen, besonders beim Kochen, weisses Magniumhydroxyd.

c) Kohlens. Kalium und Natrium fällen basisch kohlens. Magnium (siehe oben). Das Salz ist in Chlorammonium löslich. — Kohlens. Ammonium fällt anfangs nicht, allmählich aber entsteht ein Niederschlag. Bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von Chlorammonium tritt keine Fällung ein.

d) Phosphors. Natrium fällt phosphors. Magnium. Setzt man aber vorher der Magniumlösung Salmiak und Ammoniak zu, so entsteht auf Zusatz von phosphors. Natrium ein krystallinischer Niederschlag von phosphors. Magnium-Ammonium: PO^4MgNH^4 $(+6H^2O)$: $PO^4Na^2H + MgSO^4 + NH^3 = PO^4MgNH^4 + Na^2SO^4$.

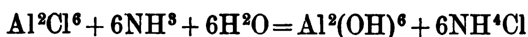
Der Zusatz von Salmiak hat den Zweck, die Fällung der Magniumsalze durch das Ammoniak zu verhindern. — Der Niederschlag ist stets krystallinisch; in verdünnten Lösungen entsteht er erst allmählig, rascher jedoch beim Reiben der Gefässwände mittelst eines Glasstabes.

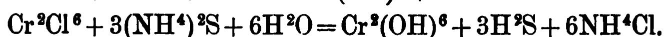
e) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen die Magniumverbindungen eine weisse, stark

leuchtende Masse, die beim Glühen mit Kobaltsolution fleischrothe Färbung annimmt.

Dritte Gruppe.

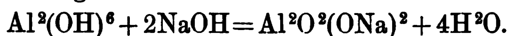
Die **Aluminium-** und **Chromoxyd**verbindungen werden durch Ammoniak oder Schwefelammonium als Hydroxyde, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.


$$Al^2Cl^6 + 6NH^3 + 6H^2O = Al^2(OH)^6 + 6NH^4Cl$$

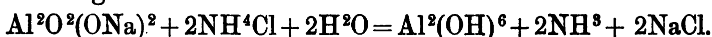

$$Cr^2Cl^6 + 3(NH^4)^2S + 6H^2O = Cr^2(OH)^6 + 3H^2S + 6NH^4Cl.$$

1. Aluminiumverbindungen.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen, wie das Ammoniak, voluminöses Aluminiumhydroxyd: $Al^2(OH)^6$, im Ueberschuss des Kalium- und Natriumhydroxydes zu Kalium- und Natriumaluminat löslich; auch in überschüssigem NH^3 etwas löslich.


$$Al^2(OH)^6 + 2NaOH = Al^2O^2(ONa)^2 + 4H^2O.$$

Da das Aluminiumhydroxyd in Ammoniak unlöslich ist (wenn dieses nicht in grossem Ueberschusse vorhanden), wird es aus dem Aluminat durch Chlorammonium wieder gefällt:


$$Al^2O^2(ONa)^2 + 2NH^4Cl + 2H^2O = Al^2(OH)^6 + 2NH^3 + 2NaCl.$$

Durch Kochen werden die Aluminate nicht zersetzt. Die Lösung der Aluminate reagirt alkalisch.

b) Phosphors. Natrium fällt phosphors. Aluminium, $Al^2(PO^4)^2$, in Kalium- und Natriumhydroxyd löslich; unlöslich in Ammoniak.

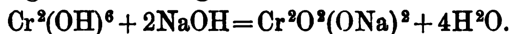

$$Al^2(PO^4)^2 + 8NaOH = 2PO^4Na^3 + Al^2O^2(ONa)^2 + 4H^2O.$$

Durch Chlorammonium wird wieder phosphors. Aluminium gefällt: $2PO^4Na^3 + Al^2O^2(ONa)^2 + 8NH^4Cl = Al^2(PO^4)^2 + 8NaCl + 8NH^3 + 4H^2O.$

c) *Aluminiumverbindungen* liefern, mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht, *weisses unschmelzbares* Oxyd; wird dieses mit Kobaltlösung befeuchtet und nochmals geglüht, so erhält man eine *ungeschmolzene himmelblaue* Masse, die Verbindung von CoO mit Al_2O_3 (*Thenard's Blau*).

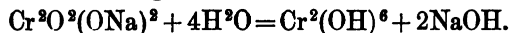
2. Chromoxydverbindungen.

a) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* fällen aus den Lösungen sowohl der grünen als der violetten *Chromoxydsalze* grünes *Chromhydroxyd*, das im Ueberschuss des Fällungsmittels mit *grüner* Farbe löslich ist.



$$Cr_2(OH)_6 + 2NaOH = Cr_2O_2(ONa)_2 + 4H_2O.$$

Diese Lösung wird sowohl durch Chlorammonium als auch durch Kochen gefällt:



$$Cr_2O_2(ONa)_2 + 4H_2O = Cr_2(OH)_6 + 2NaOH.$$

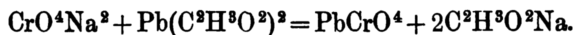
Die Löslichkeit des Chromhydroxydes in Natronlauge wird durch die Anwesenheit von *Eisenoxyd* sehr *beeinträchtigt*.

b) *Ammoniak* fällt *blaugraues Hydroxyd*; die überstehende Flüssigkeit enthält, wenn in der Kälte gefällt wurde, eine geringe Menge Chromoxyd in Ammoniak gelöst; diese *pfirsichrothe* Lösung scheidet beim Kochen sämmtliches Chrom aus.

c) Schmilzt man Chromoxyd oder seine Salze mit *kohlens. Natrium* und *salpeters. Natrium* oder *chlors. Kalium*, so enthält die Schmelze *chromsaures Salz*; man erhält deshalb beim Ausziehen derselben mit Wasser eine *gelbe* Lösung von *chroms. Natrium* oder *Kalium*, die mit Bleilösung *chroms. Blei* als *gelben Niederschlag* liefert:



$$Cr_2O_3 + O_3 + 2Na_2CO_3 = 2CrO_4Na_2 + 2CO_2$$



$$CrO_4Na_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbCrO_4 + 2C_2H_3O_2Na.$$

d) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht liefern die Chromverbindungen grüne, oxydhaltige Schlacken. Die Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen sowohl in der Oxydations- als Reductionsflamme grün gefärbt.

Vierte Gruppe.

Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und **Zinksalze** werden durch Schwefelammonium als Sulfide, durch Alkalien und Ammoniak als Hydroxyde niedergeschlagen. Bei einigen dieser Metalle lösen sich die alkalischen Niederschläge jedoch im Ueberschusse des Fällungsmittels (Ammoniak: Co, Ni, Zn; Alkali: Zn) wieder auf. Sie entstehen überhaupt nicht bei Anwesenheit von Ammonsalzen, Eisenoxydsalze ausgenommen. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen nicht, solange sie freie Mineralsäuren enthalten.

1. Eisenoxydulsalze.

a) Kali, Natron und Ammoniak fällen in (luftfreien) Lösungen weisses Hydroxydul, $Fe(OH)^2$, das aber sehr rasch durch Sauerstoffaufnahme grün, schwarz und schliesslich rothbraun wird. — Ammonsalze beeinträchtigen die Fällung; doch scheidet sich aus diesen alkalischen Lösungen in Folge der Sauerstoffaufnahme allmählich schwarzes Hydroxyduloxyd und braunrothes Hydroxyd ab.

b) Schwefelammonium (sowie Schwefelwasserstoff bei alkalischer Lösung) fällt schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches, in Salz- und Salpetersäure leicht lösliches Eisensulfür oder Ferrosulfid, FeS. Sehr verdünnte Lösungen werden zunächst nur grün

gefärbt. Das Eisensulfür oxydirt sich an der Luft und färbt sich in Folge rothbraun.

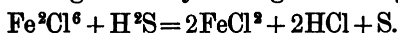
c) Ferrocyankalium gibt einen weissen, rasch sich bläuenden Niederschlag, Ferridcyankalium einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau, Rhodankalium keine Reaction (vgl. bei Säuren!).

d) Auf Kohle mit kohlens. Natrium geglüht liefern die Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen ungeschmolzenes, schwarzes Eisen. Die Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelroth gefärbt; doch wird sie beim Erkalten heller bis farblos. Die Reductionsperle ist grün bis farblos.

2. Eisenoxydsalze.

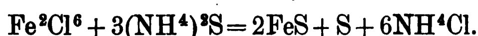
a) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammoniak fällen voluminöses, rothbraunes Hydroxyd, $Fe^2(OH)^6$, in Ammoniak und Ammoniumsalzen unlöslich.

b) Schwefelwasserstoff reducirt unter Schwefelabscheidung die Oxydlösungen zu Oxydullösungen:



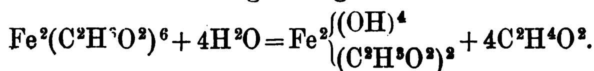
$$Fe^2Cl^6 + H^2S = 2FeCl^2 + 2HCl + S.$$

c) Schwefelammonium fällt Eisensulfür, FeS, neben Schwefel:



$$Fe^2Cl^6 + 3(NH^4)^2S = 2FeS + S + 6NH^4Cl.$$

d) Versetzt man eine Eisenchloridlösung mit essigs. Natrium, so färbt sie sich zunächst durch Bildung von essigs. Eisen [Ferridacetat, $Fe^2(C^2H^3O^2)^6$] dunkelroth: $Fe^2Cl^6 + 6NaC^2H^3O^2 = 6NaCl + Fe^2(C^2H^3O^2)^6$. Beim Kochen wird sämmtliches Eisen mit einem Theil der Essigsäure als basisches Salz in Form eines flockigen braunrothen Niederschlages ausgeschieden, z. B.:



$$Fe^2(C^2H^3O^2)^6 + 4H^2O = Fe^2\begin{cases}(OH)^4\\(C^2H^3O^2)^2\end{cases} + 4C^2H^4O^2.$$

e) Ferrocyankalium fällt Berlinerblau, Ferridcyankalium gibt eine braunrothe Färbung (man vergl. bei Säuren), Rhodankalium erzeugt in sauren Lösungen eine intensiv blutrothe Färbung. In höchst verdünnten Lösungen ist letztere Färbung blassroth:



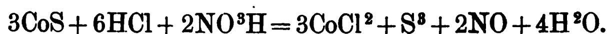
$$Fe^2Cl^6 + 6CNSK = Fe^2(CNS)^6 + 6KCl.$$

f) Bezüglich des Verhaltens auf Kohle, sowie der Phosphorsalzperle siehe bei Eisenoxydul.

3. Kobaltsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus Kobaltoxydulsalzlösungen in der Kälte blaue basische Salze, in der Siedhitze rosenrothes Kobalthydroxydul, $Co(OH)^2$. Die Niederschläge werden an der Luft (durch Oxydation) bald missfarbig. Sie sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Ammon bewirkt theilweise dieselben Niederschläge, sie sind aber im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer röthlichen, durch Oxydation an der Luft sich bräunenden Flüssigkeit löslich. Ammonsalze verhindern die Fällung.

b) Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelkobalt, CoS, im Ueberschuss des Fällungsmittels, in verdünnter Salzsäure unlöslich, in Königswasser löslich zu Kobaltchlorür.



$$3CoS + 6HCl + 2NO^3H = 3CoCl^2 + S^3 + 2NO + 4H^2O.$$

c) Versetzt man die Lösung eines neutralen Kobaltsalzes mit überschüssigem salpetrigs. Kalium und Essigsäure, so entsteht in concentrirten Lösungen sofort, in verdünnten allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali, $Co^2(NO^2)^{12}K^6 (= Co^2(NO^2)^6 \cdot 6KNO^2)$: $2CoCl^2 + 14NO^2K + 4C^2H^4O^2 = Co^2(NO^2)^{12}K^6 + 4C^2H^3O^2K + 4KCl + 2NO + 2H^2O$.

Es muss wirklich freie Essigsäure vorhanden sein,

um salpetrige Säure (zur Qxydation) in Freiheit zu setzen. Freie Salzsäure darf nicht zugegen sein; vorkommenden Falls ist also vor dem Zusatz der Essigsäure essigs. Natrium hinzuzufügen ($NaC^2H^3O^2 + HCl = NaCl + C^2H^4O^2$). — Soll alles Kobalt gefällt werden und will man bei verdünnten Lösungen überhaupt sicher gehen, so lässt man es 24 Stunden (an einem mässig warmen Orte) stehen.

d) Auf Kohle mit kohlens. Natrium geglüht hinterlassen die Kobaltverbindungen dunkle ungeschmolzene Massen (Metall). Sie färben die Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als Reductionsflamme intensiv blau.

4. Nickelsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen hellgrünes Nickelhydroxydul, $Ni(OH)^2$, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Ammon in geringer Menge fällt theilweise grünes Hydroxydul, im Ueberschuss des Ammons mit blauer Farbe löslich. Bei Gegenwart von Ammonsalzen tritt überhaupt keine Fällung ein.

b) Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel, NiS, in überschüssigem Schwefelammonium (besonders bei Gegenwart von Ammoniak) etwas mit brauner Farbe löslich. Diese Lösung von Schwefelnickel in Schwefelammonium zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, unter Abscheidung des gelösten Nickelsulfürs. — Gegen Säuren verhält sich Schwefelnickel wie Schwefelkobalt.

c) Durch salpetrigs. Kalium werden Nickelsalze (unter obigen Bedingungen, vergl. 3 c bei Kobalt) nicht gefällt.

d) Auf Kohle geglüht (mit Na^2CO^3) liefern die Salze dunkle ungeschmolzene Massen (Metall). — Die

Phosphorsalzperle ist in der *Oxydationsflamme röthlich bis braunroth*, beim Erkalten gelb bis gelbroth. Die *Reductionsperle* gleicht bei Anwendung von Phosphorsalz der Oxydationsperle. Die *Boraxperle* dagegen (in der Oxydationsflamme heiss röthlich, beim Erkalten blasser werdend) *trübt* sich und wird *grau* in der Reductionsflamme durch Ausscheidung von metallischem Nickel. Zusatz von etwas Zinn begünstigt diese Reduction.

5. Mangansalze.

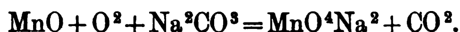
a) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd*, sowie *Ammon* (letzteres theilweise) fällen weisses, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliches *Manganhydroxydul*, $Mn(OH)^2$, das sich aber an der Luft unter Bildung von Hydroxyd, $Mn^2(OH)^6$, rasch bräunt. — In Chlorammonium ist das Manganhydroxydul unter Bildung eines Doppelsalzes löslich, das Hydroxyd aber nicht; deshalb färben sich die ammoniakalischen Lösungen des Manganhydroxyduls in Chlorammonium bei Luftzutritt braun und scheiden Hydroxyd ab.


$$Mn(OH)^2 + 4NH^4Cl = MnCl^2 \cdot 2NH^4Cl + 2H^2O + 2NH^3$$


$$2(MnCl^2 \cdot 2NH^4Cl) + 4NH^3 + 5H^2O + O = Mn^2(OH)^6 + 8NH^4Cl.$$

b) *Schwefelammonium* fällt *fleischrothes*, wasserhaltiges *Schwefelmangan*, MnS, in Essigsäure und Salzsäure leicht löslich. (Zuweilen geht das fleischrothe, wasserhaltige in *grünes*, wasserfreies Sulfür über.) Das Schwefelmangan oxydirt sich leicht an der Luft.

c) Schmilzt man eine Manganverbindung mit *Soda* und *Salpeter* auf Platinblech, so erhält man eine *grüne, mangans. Alkali* enthaltende Schmelze.


$$MnO + O^2 + Na^2CO^3 = MnO^4Na^2 + CO^2.$$

d) Auf *Kohle* liefern die Manganverbindungen beim *Glühen* mit kohlens. Natrium *dunkle, ungeschmol-*

zene Massen (Metall). — Sie färben die Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme violett (Oxydsalz); die Reductionsperle ist farblos (Oxydulsalz).

6. Zinksalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, wie Ammoniak bewirken einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd, $Zn(OH)^2$, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, z. B. zu $Zn(OK)^2$: $Zn(OH)^2 + 2KOH = Zn(OK)^2 + 2H^2O$. Diese Lösungen reagiren alkalisch; mit Schwefelwasserstoff liefern sie Schwefelzink.

b) Schwefelammonium fällt weisses Schwefelzink, ZnS, in Salzsäure leicht löslich, in Essigsäure unlöslich.

c) Zinksalze, mit kohlens. Natrium auf Kohle der Reductionsflamme ausgesetzt, liefern einen heiss gelben, beim Erkalten weiss werdenden Beschlag (Oxyd). — Befeuchtet man das Zinkoxyd mit Kobaltsolution und glüht nochmals, so erhält man die zeisiggrüne Verbindung von CoO mit ZnO (Rinmann's Grün).

Fünfte Gruppe.

Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Wismuth-, Kupfer- und **Cadmiumsalze** werden durch Schwefelwasserstoff sowohl aus saurer, als neutraler und alkalischer Lösung gefällt. Die Sulfide sind in verdünnten Säuren und in Alkalisulfiden unlöslich (vgl. wegen der letzteren jedoch bei Kupfer und Quecksilber). — Sie sind in 2 Gruppen getrennt durch ihr Verhalten zu Salzsäure: die Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze werden durch diese gefällt, die anderen nicht.

1. Silbersalze.

a) Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Ammon fällen graubraunes Silberoxyd, Ag^2O, nur im Ueberschuss des Ammoniaks löslich (als Argentammoniumhydroxyd, $Ag^2\begin{cases} NH^3OH \\ NH^3OH \end{cases}$):



$$Ag^2O + 2NH^3 + H^2O + 2NH^3AgOH.$$

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber, Ag^2S, in verdünnten Säuren und Schwefelalkalien unlöslich. Kochende Salpetersäure löst es zu salpeters. Silber, $Ag^2(NO^3)^2$.

c) Salzsäure fällt weisses, käsiges Chlorsilber, Ag^2Cl^2, in Salpetersäure unlöslich. Am Licht wird es (unter Abgabe einer geringen Menge Chlors) violett, dann schwarz. In Ammoniak löst es sich leicht zu Argentammoniumchlorür, $Ag^2\begin{cases} NH^3Cl \\ NH^3Cl \end{cases}$: $Ag^2Cl^2 + 2NH^3 = Ag^2(NH^3)^2Cl^2$; aus dieser Lösung wird es durch Salpetersäure wieder gefällt: $Ag^2(NH^3)^2Cl^2 + 2NO^3H = 2NH^4NO^3 + Ag^2Cl^2$.

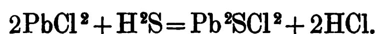
d) Wird eine Silberverbindung mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht, so erhält man ein weisses ductiles Silberkorn, gewöhnlich ohne Beschlag. Zuweilen entsteht hiebei ein geringer rothbrauner Oxydbeschlag.

2. Bleisalze.

a) Kalium-, Natriumhydroxyd und Ammon fällen weisses Bleihydroxyd, $Pb(OH)^2$ (mit etwas basischem Salz gemengt), in Ammon unlöslich, in überschüssigem Kalium- und Natriumhydroxyd in der Kälte löslich (als $Pb(OK)^2$ und $Pb(ONa)^2$).

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelblei, PbS, in ver-

dünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu *salpeters. Blei*, $Pb(NO^3)^2$; rauchende Salpetersäure oxydirt beim Kochen zu *schwefels. Salz*, $PbSO^4$, das in Salpetersäure fast unlöslich ist. — Leitet man allmählich Schwefelwasserstoff in eine verdünnte, salzsäurehaltige Bleilösung, so entsteht oft zuerst *zinnoberrothes Sulfochlorid*, Pb^2SCl^2 oder $\begin{matrix} Pb\text{—}Cl \\ \rangle S \\ Pb\text{—}Cl \end{matrix}$, das aber durch weitern Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelblei übergeführt wird.

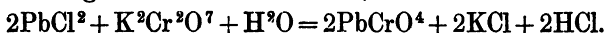


$$2PbCl^2 + H^2S = Pb^2SCl^2 + 2HCl.$$



$$Pb^2SCl^2 + H^2S = 2PbS + 2HCl.$$

c) *Salzsäure* fällt aus concentrirteren Bleilösungen weisses, krystallinisches *Chlorblei*, $PbCl^2$, *in kaltem Wasser* schwer, in *heissem* leicht löslich, in *Ammoniak* unlöslich. — Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorbleis mit einer Lösung von rothem chroms. (pyrochroms.) Kalium, $K^2Cr^2O^7$, so erhält man einen *gelben* Niederschlag von *chroms. Blei*, $PbCrO^4$:



$$2PbCl^2 + K^2Cr^2O^7 + H^2O = 2PbCrO^4 + 2KCl + 2HCl.$$

Auch durch *Schwefelsäure* wird das Blei hier gefällt.

d) *Schwefelsäure* fällt aus Bleilösungen *weisses*, in Wasser und Säuren schwerlösliches schwefels. Blei, $PbSO^4$. Dasselbe ist in neutralem *weinsaurem Ammonium*, $C^4H^4O^6(NH^4)^2$, bei Gegenwart von freiem Ammoniak leicht löslich, vielleicht zu $C^4H^4O^6\begin{cases} NH^4 \\ Pb\text{–}SO^4\text{–}NH^4 \end{cases}$.

e) Mit *Soda* auf *Kohle* geglüht liefern die Bleiverbindungen ein *ductiles*, *weisses Metallkorn* nebst *gelbem Beschlag* von Bleioxyd.

3. Quecksilberoxydulsalze.

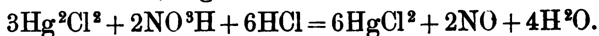
a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen schwarzes Quecksilberoxydul, Hg^2O, im Ueberschuss unlöslich. Ammoniak liefert ebenfalls schwarze, im Ueberschuss unlösliche Niederschläge, aber nicht von Oxydul, sondern von stickstoffhaltigen Verbindungen, z. B. in salpeters. Quecksilberoxydul: Dimercuroammoniumnitrat (Mercurius solubilis Hahnemanni), $NH^2Hg^2NO^3$:



$$Hg^2(NO^3)^2 + 2NH^3 = NH^2Hg^2NO^3 + NH^4NO^3.$$

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen ein schwarzes Gemenge von Quecksilbersulfid, HgS, und Quecksilber (also nicht Quecksilbersulfür, Hg^2S). Beim Kochen dieses Gemenges mit starker Salpetersäure entsteht die weisse, in Salpetersäure unlösliche Verbindung von Quecksilbersulfid mit salpeters. Quecksilberoxyd, $Hg^3S^2(NO^3)^2 \left(= Hg\begin{smallmatrix} S\text{–}HgNO^3 \\ S\text{–}HgNO^3 \end{smallmatrix}\right)$, während das Filtrat salpeters. Quecksilberoxyd enthält. — Durch mehrfach Schwefelammonium wird das Gemenge in Folge der Umsetzung des Quecksilbers mit demselben, in Quecksilbersulfid verwandelt, ebenso durch mehrfach Schwefelnatrium (oder -kalium). — In Königswasser ist der Niederschlag löslich.

c) Salzsäure fällt weisses, pulveriges Quecksilberchlorür, Hg^2Cl^2, in kalter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich, in Königswasser leicht löslich zu Quecksilberchlorid, $HgCl^2$:



$$3Hg^2Cl^2 + 2NO^3H + 6HCl = 6HgCl^2 + 2NO + 4H^2O.$$

Ammoniak verwandelt das Quecksilberchlorür in schwarzes Dimercuroammoniumchlorid, NH^2Hg^2Cl, im Ueberschuss unlöslich.



$$Hg^2Cl^2 + 2NH^3 = NH^2Hg^2Cl + NH^4Cl.$$

d) Auf *Kupferblech* erzeugen Quecksilberoxydulsalze einen Fleck von metallischem *Quecksilber*, der beim Reiben *silberweiss* wird, beim Glühen dagegen verschwindet.

e) *Quecksilberoxydulsalze* liefern in einer trockenen Glasröhre mit trockenem Na^2CO^3 erhitzt Sublimate von metallischem Quecksilber. — *Quecksilberchlorür* lässt sich unzersetzt verflüchtigen.

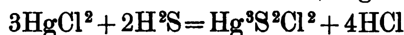
4. Quecksilberoxydsalze.

a) *Kalium-* und *Natriumhydroxyd* bewirken zuerst *braunrothe* Niederschläge von basischen Salzen, dann bei weiterem Zusatz *gelbe Niederschläge* von *Quecksilberoxyd*, HgO. *Ammoniak* fällt weisse Niederschläge, z. B. in *Quecksilberchloridlösung*: *Mercurammoniumchlorid*, unschmelzbarer weisser Präcipitat, NH^2HgCl:

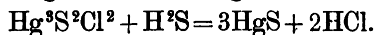


$$HgCl^2 + 2NH^3 = NH^2HgCl + NH^4Cl.$$

b) *Schwefelwasserstoff*, ebenso *Schwefelammonium*, bewirken zuerst *weisse* Niederschläge: *Doppelsalze*, z. B. $Hg^3S^2Cl^2 \left(= Hg{\begin{matrix} S\text{-}HgCl \\ S\text{-}HgCl \end{matrix}}\right)$, $Hg^3S^2(NO^3)^2 \left(= Hg{\begin{matrix} S\text{-}HgNO^3 \\ S\text{-}HgNO^3 \end{matrix}}\right)$. Bei weiterem Zusatz werden die Niederschläge gelb, braun und gehen schliesslich völlig in *schwarzes Quecksilbersulfid*, HgS, über.



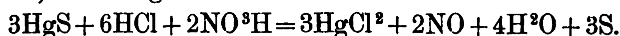
$$3HgCl^2 + 2H^2S = Hg^3S^2Cl^2 + 4HCl$$



$$Hg^3S^2Cl^2 + H^2S = 3HgS + 2HCl.$$

Schwefelammonium löst Quecksilbersulfid *nicht*; zuweilen geht es beim Behandeln damit in die rothe Verbindung (Zinnober) über. *Schwefelkalium* und *Schwefelnatrium* (besonders bei Gegenwart der Alkalihydrate)

lösen das Sulfid; es entstehen dabei die Salze $Hg\langle{}^{SK}_{SK}$ und $Hg\langle{}^{SNa}_{SNa}$. — Das Quecksilbersulfid ist selbst in kochender Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich (bei längerer Einwirkung von heisser conc. Salpetersäure entsteht das unlösliche weisse Doppelsalz $Hg^3S^2(NO^3)^2$ (s. bei Quecksilberoxydul). Königswasser löst das Sulfid leicht zu Chlorid:



$$3HgS + 6HCl + 2NO^3H = 3HgCl^2 + 2NO + 4H^2O + 3S.$$

c) Salzsäure fällt die Quecksilberoxydlösungen nicht.

d) Zu Kupfer verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die Oxydulsalze.

e) Quecksilberchlorid oder Quecksilberoxydsalze bei Gegenwart von HCl geben mit Zinnchlorür einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber (vgl. bei Zinnoxydul).

f) Im Glühröhrchen sublimiren die Quecksilberoxydsalze theilweise unzersetzt, z. B. $HgCl^2$, theilweise liefern sie Sublimate, die durch basisches Salz gelb gefärbt sind. Bedeckt man die weissen (und die gelben) Sublimate mit trockenem kohlens. Natrium und erhitzt nochmals, so entsteht zunächst rothes Quecksilberoxyd, das bei stärkerem Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

5. Wismuthsalze.

a) Alkalien und Ammoniak fällen aus Wismuthlösungen weisses Wismuthhydroxyd, BiO_OH, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich.

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelwismuth, Bi^2S^3,

in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu $Bi(NO^3)^3$.

c) Durch Wasser werden die neutralen Wismuthsalze in sich abscheidendes, weisses basisches Salz und freie Säure zerlegt. $BiCl^3$ liefert dabei $BiOCl$; $Bi(NO^3)^3$ zuerst BiO_NO^3, schliesslich, besonders beim Erwärmen, $Bi^2O^2\left\langle{OH \atop NO^3}\right.$. Am empfindlichsten ist die Reaction bei $BiCl^3$. Weinsäure verhindert diese Reaction nicht.

d) Mit Soda auf Kohle in der Reductionsflamme liefern die Wismuthverbindungen spröde Körner von Wismuth mit gelbem Beschlag (Oxyd, Bi^2O^3).

6. Kupfersalze.

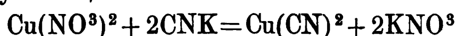
Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus Kupferoxydlösungen blaues, voluminöses Kupferhydroxyd, $Cu(OH)^2$, im Ueberschuss (bei Abwesenheit organischer Substanzen!) unlöslich, in Ammoniak leicht löslich. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali wird der Niederschlag unter Wasserabgabe schwarz (CuO).

b) Ammoniak fällt zuerst grünlichblaues basisches Salz, das sich aber im Ueberschuss mit dunkelblauer Farbe zu Cuprammoniumsalz löst (z. B. zu $Cu(NH^3)^4SO^4$, $Cu(NH^3)^4(NO^3)^2$). Stärker saure Lösungen werden durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt.

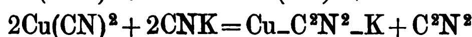
c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Kupfersulfid, CuS; in verdünnten Säuren, Schwefelnatrium und Schwefelkalium unlöslich. Schwefelammonium (besonders gelbes) löst es spurenweise (zu $Cu^2S^7(NH^4)^2 = 2CuS \cdot (NH^4)^2S^5$). — Kochende Salpetersäure löst zu $Cu(NO^3)^2$. — In CNK ist Schwefelkupfer löslich: $2CuS + 4CNK = Cu^2C^4N^4K^2 + K^2S^2$.

d) Versetzt man eine neutrale oder ammoniakalische

Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssigem Cyankalium, so erhält man eine farblose Lösung von Kaliumcuprocyanid, $Cu^2C^4N^4K^2$:



$$Cu(NO^3)^2 + 2CNK = Cu(CN)^2 + 2KNO^3$$



$$2Cu(CN)^2 + 2CNK = Cu_C^2N^2_K + C^2N^2$$



$$Cu_C^2N^2_K.$$

Aus diesem Kaliumsalz der Cuprocyanwasserstoffsäure, $Cu_C^2N^2_H$, wird durch Schwefelwasser-



$Cu_C^2N^2_H$

stoff das Kupfer nicht gefällt (ebenso wie aus Ferrocyan- und Ferridcyankalium das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht gefällt wird).

e) Auf Kohle mit Soda in der Reductionsflamme geglüht liefern Kupferverbindungen kupferrothe Metallflitter oder Körner. Die Phosphorsalzperle wird durch Kupferverbindungen in der Oxydationsperle blaugrün gefärbt; erhitzt man diese Perle in der Reductionsflamme, so wird sie rothbraun und undurchsichtig von abgeschiedenem Metall. Zusatz von etwas Zinn befördert diese Reduction.

7. Cadmiumsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weisses Hydroxyd, $Cd(OH)^2$, im Ueberschuss unlöslich.

b) Ammoniak fällt weisses Hydroxyd; im Ueberschuss löst es sich aber zu farblosen Ammoniakdoppelsalzen, die denen des Kupfers analog sind.

c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen rein gelbes Schwefelcadmium, CdS, in verdünnten Säuren und alkalischen Sulfiden unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu $Cd(NO^3)^2$.

d) Mit Soda gemengt auf Kohle geglüht in der Reductionsflamme liefern die Cadmium-Verbindungen

einen gelben bis braunen Beschlag von Cadmiumoxyd (ohne Metallkorn).

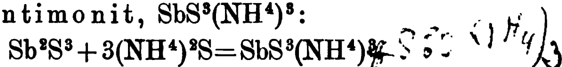
Sechste Gruppe.

Antimon-, Zinn- und **Arsenverbindungen** werden durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfide gefällt; die Sulfide sind in alkalischen Sulfiden zu Sulfosalzen löslich. Es sind nämlich SnS^2, As^2S^3, As^2S^5, Sb^2S^3, Sb^2S^5 Sulfosäuren, die sich mit den Sulfobasen, z. B. Schwefelammonium, zu Sulfosalzen vereinigen.

1. Antimonverbindungen.

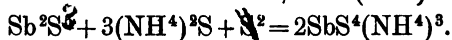
a) Alkalien und Ammoniak fällen aus Antimonoxydsalzen weisses Hydroxyd, SbO_OH, im Ueberschuss des Kalium- und Natriumhydroxydes (zu SbO_OK und SbOONa), nicht aber löslich in Ammoniak; beim Kochen in der Flüssigkeit geht das Hydroxyd in das Oxyd Sb^2O^3 über.

b) Schwefelwasserstoff fällt aus Antimonoxydlösungen orangerothes Antimonsulfür, Sb^2S^3, in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in conc. Salzsäure (ohne Schwefelabscheidung), in Schwefelammonium und den Alkalisulfiden, unlöslich in kohlens. Ammon. — Bei der Lösung in farblosem Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfantimonit, $SbS^3(NH^4)^3$:



$$Sb^2S^3 + 3(NH^4)^2S = SbS^3(NH^4)^3$$

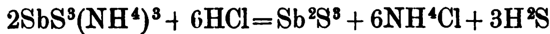
bei Anwendung von gelbem (Mehrfach-)Schwefelammonium Ammoniumsulfantimoniat, $SbS^4(NH^4)^3$:



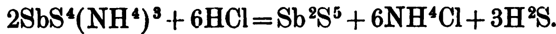
$$Sb^2S^3 + 3(NH^4)^2S + S^2 = 2SbS^4(NH^4)^3.$$

Aus der Lösung des Sulfantimonites fällt Salzsäure

wieder Sb^2S^3, aus der des *Sulfantimoniates* dagegen Sb^2S^5:



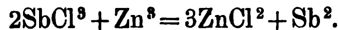
$$2SbS^3(NH^4)^3 + 6HCl = Sb^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2S$$



$$2SbS^4(NH^4)^3 + 6HCl = Sb^2S^5 + 6NH^4Cl + 3H^2S.$$

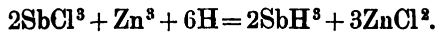
c) Aus *Antimonsäurelösungen* fällt Schwefelwasserstoff *orangerothes Antimonsulfid*, Sb^2S^5, in verdünnten Säuren und kohlens. Ammon unlöslich, löslich in conc. Salzsäure zu $SbCl^3$ (unter Schwefelabscheidung), in Schwefelalkalien und Schwefelammonium (zu *Sulfantimoniat*): $Sb^2S^5 + 3(NH^4)^2S = 2SbS^4(NH^4)^3$.

d) *Zink* scheidet aus Antimonlösungen *metallisches Antimon* als schwarzes Pulver ab. Nimmt man die Fällung mit einem Tropfen Lösung und etwas Zink auf einem Platinblech vor, so erhält man einen *am Platin haftenden schwarzen Fleck* von Antimon.



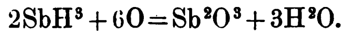
$$2SbCl^3 + Zn^3 = 3ZnCl^2 + Sb^2.$$

Bringt man in einen Kolben, in dem aus Zink und verdünnter Schwefelsäure *Wasserstoffgas* entwickelt wird, einige Tropfen einer antimonhaltigen Lösung, so entweicht mit dem Wasserstoff *Antimonwasserstoff*, SbH^3.



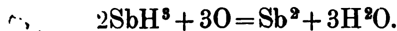
$$2SbCl^3 + Zn^3 + 6H = 2SbH^3 + 3ZnCl^2.$$

Entzündet man das entweichende Gas, so verbrennt es mit *bläulichgrüner* Flamme zu *Antimonoxyd* und Wasser:



$$2SbH^3 + 6O = Sb^2O^3 + 3H^2O.$$

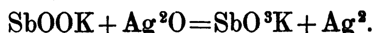
Kühlt man die Flamme dagegen durch Hineinhalten eines kalten Körpers (einer Porzellanschale) ab, so findet nur unvollständige Verbrennung zu Wasser und *Antimon* statt:



$$2SbH^3 + 3O = Sb^2 + 3H^2O.$$

Die Porzellanschale beschlägt sich in Folge dessen mit einem *tiefschwarzen, matten* Fleck von Antimon. Dieser Fleck *löst sich in unterchlorigs. Natrium nicht.*

f) Handelt es sich darum, Antimonoxyd neben Antimonsäure nachzuweisen, so benutzt man das Verhalten der alkalischen Antimonoxydlösung (vgl. a) zu Silberlösung. Es entsteht ein Niederschlag von Silberoxyd Ag^2O und Silber; Ammon löst hievon nur das Oxyd.



$$SbOOK + Ag^2O = SbO^3K + Ag^2.$$

Umgekehrt kann man Antimonsäure neben Antimonoxyd durch Kochen der Lösung mit Salzsäure und Jodkalium nachweisen; es erfolgt dann Abscheidung von Jod.



$$SbCl^5 + 2JH = SbCl^3 + 2ClH + J^2.$$

g) Durch Wasser werden die Antimonsalze unter Abscheidung von weissem basischem Salz, z. B. SbOCl und $Sb^4O^5Cl^2$ zerlegt:

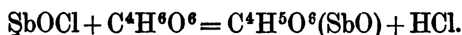


$$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2HCl$$



$$4SbCl^3 + 5H^2O = Sb^4O^5Cl^2 + 10HCl.$$

Weinsäure verhindert diese Fällung, da sie den Niederschlag löst:



$$SbOCl + C^4H^6O^6 = C^4H^5O^6(SbO) + HCl.$$

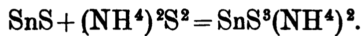
h) Mit Soda auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, liefern Antimonverbindungen geschmolzenes weisses, sprödes Antimon mit weissem Beschlag von Oxyd (der theilweise als weisser Rauch aufsteigt).

2. Zinnoxydulverbindungen.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammon fällen weisses Zinnhydroxydul $Sn(OH)^2$, im Ueberschusse der beiden ersten in der Kälte löslich, beim Erhitzen Abscheidung von SnO, in Ammon unlöslich.

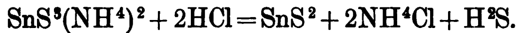
b) Schwefelwasserstoff (ebenso Schwefelammonium) fällt dunkelbraunes Zinnsulfür, SnS. Es ist in einfach Schwefelammonium unlöslich;

mehrfach Schwefelammonium dagegen löst leicht zu Ammoniumsulfostannat, $SnS^3(NH^4)^2$:



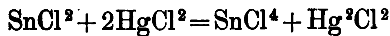
$$SnS + (NH^4)^2S^2 = SnS^3(NH^4)^2.$$

Säuren fällen aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid:



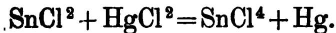
$$SnS^3(NH^4)^2 + 2HCl = SnS^2 + 2NH^4Cl + H^2S.$$

c) Zinnchlorür gibt mit Quecksilberchlorid entweder einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder einen grauen von metallischem Quecksilber, während das Zinnchlorür in Zinnchlorid



$$SnCl^2 + 2HgCl^2 = SnCl^4 + Hg^2Cl^2$$

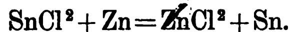
übergeht.



$$SnCl^2 + HgCl^2 = SnCl^4 + Hg.$$

(Unterschied von Zinnoxydsalzen.)

d) Zink fällt aus Zinnchlorür graues metallisches Zinn:



$$SnCl^2 + Zn = ZnCl^2 + Sn.$$

Auf dem Platinblech (vgl. 1, d) entsteht dabei kein schwarzer, anhaftender Fleck.

e) Erhitzt man Zinnoxydulsalze mit Soda oder noch besser mit einem Gemenge von Soda und Cyankalium auf Kohle in der Reductionsflamme, so erhält man weisse ductile Körner von metallischem Zinn neben schwachem, weissem Beschlag von Oxyd. Mit Kobaltsolution geglüht färbt sich Zinnoxyd blaugrün.

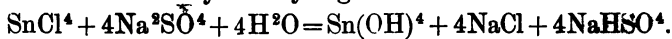
3. Zinnoxydsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd und Ammon bewirken in den Lösungen weisse Niederschläge; das aus den Lösungen des gewöhnlichen Zinnoxyds gefällte Zinnhydroxyd löst sich leicht in verdünnter Kali- und Natronlauge; das aus den Lösungen der Metazinnsäure gefällte Metazinnhydroxyd löst sich nur wenig.

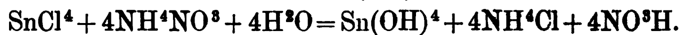
b) Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid, SnS^2, unlöslich in kohlens. Ammon, löslich in einfach oder mehrfach Schwefelammonium zu Ammoniumsulfostannat, $SnS^3(NH^4)^2$.

Säuren fällen aus dieser Lösung wieder Zinnsulfid. Zinnsulfid ist in conc. Salzsäure löslich.

c) Aus Zinnoxydlösungen wird durch überschüssiges schwefels. Natrium oder salpeters. Ammonium sämmtliches Zinn als Zinnhydroxyd oder Metazinnhydroxyd gefällt:



$$SnCl^4 + 4Na^2SO^4 + 4H^2O = Sn(OH)^4 + 4NaCl + 4NaHSO^4.$$



$$SnCl^4 + 4NH^4NO^3 + 4H^2O = Sn(OH)^4 + 4NH^4Cl + 4NO^3H.$$

(Unterschied v. Zinnoxydulsalzen.)

d) Zink verhält sich ebenso, wie zu Zinnoxydulsalzen.

e) Bezüglich des Verhaltens vor dem Löthrohr vgl. bei Zinnoxydul.

4. Arsenige Säure.

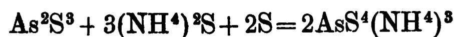
a) Schwefelwasserstoff fällt sogleich gelbes Arsensulfür, As^2S^3. Dieses ist in Schwefelammonium, sowie in kohlens. Ammonium löslich, in Salzsäure unlöslich. Beim Lösen in einfach Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfarsenit, $AsS^3(NH^4)^3$.

Säuren fällen aus dieser Lösung wieder Arsensulfür:

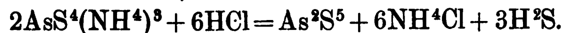


$$2AsS^3(NH^4)^3 + 6HCl = As^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2S.$$

Bei mehrfach Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfarseniat $AsS^4(NH^4)^3$; Säuren fällen daraus Arsensulfid As^2S^5:



$$As^2S^3 + 3(NH^4)^2S + 2S = 2AsS^4(NH^4)^3$$



$$2AsS^4(NH^4)^3 + 6HCl = As^2S^5 + 6NH^4Cl + 3H^2S.$$

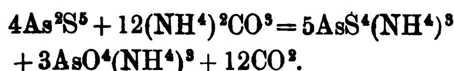
Kohlens. Ammonium löst zu Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit:



$$As^2S^3 + 3(NH^4)^2CO^3 = AsS^3(NH^4)^3 + AsO^3(NH^4)^3 + 3CO^2.$$

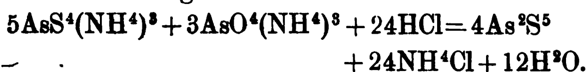
Säuren fällen aus der Lösung wieder Arsensulfür;
$AsS^3(NH^4)^3 + AsO^3(NH^4)^3 + 6HCl = As^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2O$.

Arsensulfid liefert damit Ammoniumsulfarseniat und Ammoniumarseniat:



$$4As^2S^5 + 12(NH^4)^2CO^3 = 5AsS^4(NH^4)^3 + 3AsO^4(NH^4)^3 + 12CO^2.$$

Aus der Lösung fällen Säuren Arsensulfid:



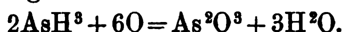
$$5AsS^4(NH^4)^3 + 3AsO^4(NH^4)^3 + 24HCl = 4As^2S^5 + 24NH^4Cl + 12H^2O.$$

b) Arsenige Säure liefert mit Zink und Säuren behandelt (im Wasserstoffentwicklungsapparat, vgl. pag. 23) Arsenwasserstoff:



$$2AsCl^3 + 3Zn + 6H = 3ZnCl^2 + 2AsH^3.$$

Derselbe verbrennt angezündet mit bläulicher Flamme zu arseniger Säure und Wasser:



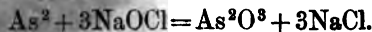
$$2AsH^3 + 6O = As^2O^3 + 3H^2O.$$

Da Arsenwasserstoff äusserst giftig ist, bringe man die Arsenigsäurelösung erst dann in den Entwicklungskolben, wenn der Wasserstoff bereits brennt. — Kühlt man die Flamme durch ein in dieselbe gehaltenes Porzellanschälchen ab, so bilden sich in Folge unvollständiger Verbrennung braunschwarze, stark glänzende Flecken von metallischem Arsen:



$$2AsH^3 + 3O = As^2 + 3H^2O.$$

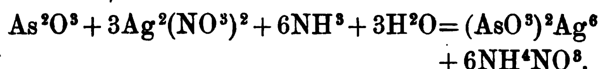
Die Flecken von Arsen sind in unterchlorigs. Natron leicht löslich (Unterschied von Antimon):



$$As^2 + 3NaOCl = As^2O^3 + 3NaCl.$$

c) Chlorbaryum fällt aus den neutralen arsenigsauren Salzen weisses arsenigs. Baryum, essigs. Blei, weisses arsenigs. Blei, beide in Säuren leicht löslich. — Salpeters. Silber fällt aus den neutralen Salzen sofort, aus arseniger Säure beim Zusatz von

Ammoniak gelbes arsenigs. Silber, $(AsO^3)^2Ag^6$, in Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich:



$$As^2O^3 + 3Ag^2(NO^3)^2 + 6NH^3 + 3H^2O = (AsO^3)^2Ag^6 + 6NH^4NO^3.$$

d) Neben Arsensäure lässt sich die arsenige Säure daran erkennen, dass Schwefelwasserstoff sofort Schwefelarsen fällt, wenn arsenige Säure vorhanden ist.

e) In einem Glühröhrchen erhitzt sublimirt arsenige Säure krystallinisch; das Sublimat wird durch Erhitzen mit kohlens. Natrium nicht verändert. — Erhitzt man arsenige Säure im trockenen Glührohre mit etwas Kohle oder Cyankalium (die Verbindungen derselben mit Cyankalium), so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsen:



$$As^2O^3 + 3C = As^2 + 3CO.$$



$$As^2O^3 + 3CNK = As^2 + 3CNOK.$$

f) Erhitzt man arsenige Säure (oder die Verbindungen) auf Kohle in der Reductionsflamme, so erhält man Knoblauchgeruch (es wird erst Arsen reducirt, und dieses verbrennt dann zu arseniger Säure, die sich zuweilen als Beschlag ansetzt).

5. Arsensäure.

a) Mit Schwefelwasserstoff erfolgt zunächst kein Niederschlag; es muss zuerst durch denselben die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt werden, was besonders beim Erwärmen vor sich geht:



$$As^2O^5 + 2H^2S = As^2O^3 + 2H^2O + S^2.$$

Es wird dann durch weitern Schwefelwasserstoff Arsensulfür (natürlich mit Schwefel gemengt) gefällt:



$$As^2O^5 + 5H^2S = As^2S^3 + S^2 + 5H^2O.$$

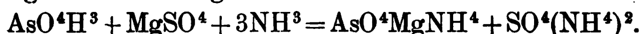
b) Bezüglich des Verhaltens im Wasserstoffapparat, im Glührohr, sowie auf Kohle vgl. bei arseniger Säure.

c) Chlorbaryum fällt aus den neutralen Salzen weisses arsens. Baryum, essigs. Blei, weisses arsens. Blei, beide in Säuren leicht löslich. — Mit salpeters. Silber entsteht (unter denselben Bedingungen, wie bei As^2O^3) ein rothbrauner Niederschlag von arsensaurem Silber $(AsO^4)^2Ag^6$, in NH^3 und NO^3H löslich:



$$2AsO^4H^3 + 3Ag^2(NO^3)^2 + 6NH^3 = (AsO^4)^2Ag^6 + 6NH^4NO^3.$$

d) Arsensäure gibt, mit Salmiak, Ammoniak und schwefels. Magnium versetzt, einen weissen krystallinischen Niederschlag von arsens. Ammon-Magnium $AsO^4MgNH^4 + 6H^2O$.



$$AsO^4H^3 + MgSO^4 + 3NH^3 = AsO^4MgNH^4 + SO^4(NH^4)^2.$$

Der Zusatz von Salmiak hat den Zweck, die Fällung von Magniumhydroxyd zu verhindern. — Der Niederschlag bildet sich in concentrirten Lösungen sofort, in verdünnten erst allmählich; ist aber immer deutlich krystallinisch.

e) Versetzt man eine stark salpetersaure Lösung von Arsensäure mit überschüssigem molybdäns. Ammon, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein gelber Niederschlag aus: arsenmolybdänsaures Ammonium (Ammoniummolybdoarseniat, vielleicht $AsO^4(NH^2)^3 + 10MoO^3$; vgl. bei Phosphorsäure —).

f) Zum Nachweis von Arsensäure neben arseniger Säure dient, wenn die Verbindungen in Wasser löslich sind, das Verhalten zu Magnesiamischung; arsenige Säure gibt keinen Niederschlag in diesem Fall. — Ist die Verbindung in Wasser unlöslich, so löse man in Salzsäure, fälle in der Kälte arsenige Säure mit Schwefelwasserstoff aus und prüfe nun, ob beim Einleiten in der Wärme nochmals Schwefelarsen ausfällt. Ein neuer Niederschlag würde die Gegenwart von Arsensäure anzeigen.

II.

VERHALTEN DER SÄUREN.

Erste Gruppe.

Säuren, die durch Chlorbaryum aus neutraler und aus saurer Lösung gefällt werden: **Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure.**

1. Schwefelsäure.

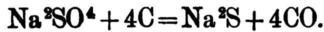
a) Die neutralen schwefels. Salze (Sulfate) sind in Wasser leicht löslich, ausgenommen die Salze von Baryum, Strontium, Calcium und Blei. Basische Salze der schweren Metalle lösen sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure. Die Sulfate der Erdalkalien und des Bleis führt man durch Zersetzung mit kohlens. Alkalien in die Carbonate über (vgl. Aufschliessung).

b) Chlorbaryum fällt aus Schwefelsäure und schwefels. Salzen weisses, pulveriges schwefelsaures Baryum, SO^4Ba, in verdünnten Säuren unlöslich.

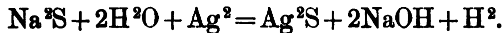
c) Essigs. Blei fällt weisses schwefels. Blei, $PbSO^4$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in concentrirterer Säure beim Kochen etwas löslich. Das schwefels. Blei ist in basisch weinsaurem Ammonium leicht löslich; aus dieser Lösung wird durch chroms. Alkali das Blei als gelbes chroms. Salz, $PbCrO^4$, gefällt.

d) Beim Glühen mit kohlens. Natrium auf Kohle liefern schwefels. Salze eine gelbe Schlacke von Schwefelnatrium. Bringt man diese Schlacke auf ein Sil-

berstück und fügt etwas Wasser hinzu, so entsteht ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.



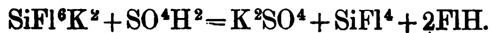
$$Na^2SO^4 + 4C = Na^2S + 4CO.$$



$$Na^2S + 2H^2O + Ag^2 = Ag^2S + 2NaOH + H^2.$$

2. Kieselfluorwasserstoffsäure.

a) Die kieselfluorwasserstoffs. Salze sind in Wasser grösstentheils löslich; werden sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff:



$$SiFl^6K^2 + SO^4H^2 = K^2SO^4 + SiFl^4 + 2FlH.$$

b) Die Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Salze geben mit Chlorbaryum einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum, $SiFl^6Ba$, in verdünnten Säuren unlöslich.

c) Kaliumsalze fällen durchscheinendes, gelatinöses Kieselfluorkalium, $SiFl^6K^2$; Ammoniak gibt Fluorammonium und Kieselsäure, die ausfällt:



$$SiFl^6H^2 + 6NH^3 + 3H^2O = SiO^3H^2 + 6FlNH^4.$$

Zweite Gruppe.

[illegible] durch Chlorbaryum aus neutraler Lösung [illegible] werden, deren Baryumsalze jedoch in Salzsäure [illegible] sind: Schweflige Säure, unterschweflige [illegible] Phosphorsäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chromsäure, Arsensäure, arsenige Säure.

1. Schweflige Säure.

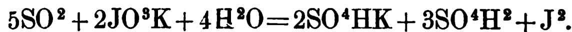
a) Von den schwefligs. Salzen (Sulfiten) sind nur die Alkaliverbindungen in Wasser löslich; die an-

dern lösen sich leicht in Säuren, unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid:



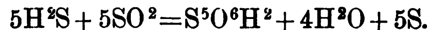
$$BaSO^3 + 2HCl = BaCl^2 + SO^2 + H^2O.$$

Ebenso entwickelt sich schweflige Säure beim Versetzen der Lösungen schwefligs. Salze mit Säuren. Die schweflige Säure ist am Geruch (nach brennendem Schwefel) zu erkennen. Um in Gasgemengen schweflige Säure nachzuweisen, benützt man das Verhalten derselben zu jods. Kalium: Man tränkt Streifen Filtrirpapier mit einer Lösung von jods. Kalium und Stärkekleister; bringt man einen so präparirten Streifen in schwefligsäurehaltige Luft, so tritt (in Folge der Reduction der Jodsäure zu Jod) Blaufärbung ein.



$$5SO^2 + 2JO^3K + 4H^2O = 2SO^4HK + 3SO^4H^2 + J^2.$$

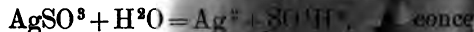
b) Schweflige Säure geht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung in Pentathionsäure über:



$$5H^2S + 5SO^2 = S^5O^6H^2 + 4H^2O + 5S.$$

c) Chlorbaryum gibt Niederschläge von schwefligs. Baryum, $BaSO^3$, in Säuren löslich; essigs. Blei fällt schwefligs. Blei, $PbSO^3$, in Salpetersäure löslich.

d) Mit salpeters. Silber entsteht ein weisser Niederschlag von schwefligs. Silber, [illegible], in Salpetersäure löslich. Beim Kochen wird [illegible], indem er sich in Silber und Schwefelsäure zerlegt [illegible]



$$AgSO^3 + H^2O = Ag^{[illegible]} + SO^4H^{[illegible]}$$ [illegible] conce[illegible]

e) Setzt man zu einer mit Essigsäure [illegible]säuerten Lösung eines schwefligs. Salzes eine Lösung von schwefels. Zink, der man etwas Nitroprussidnatrium zugemischt hat, so tritt, wenn schwefligs. Salz in einigermassen beträchtlicher Menge vorhanden, Rothfärbung ein. Im andern Falle tritt die Färbung auf Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung ein, was in reich-

haltigerer Lösung purpurrothen Niederschlag hervorbringt (Unterschied von unterschwefligs. Salzen).

f) Vor dem Löthrohr wird (vgl. pag. 31) ebenfalls Schwefelmetall erhalten.

2. Unterschweflige Säure.

a) Die Salze der unterschwefligen Säure (Hyposulfite) sind in Wasser grösstentheils löslich. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird aus den Salzen unterschweflige Säure in Freiheit gesetzt, die sich bald in Wasser, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel spaltet: $Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl + S^2O^3H^2$



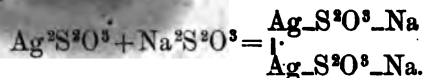
$$S^2O^3H^2 = SO^2 + S + H^2O.$$

Es tritt deshalb Geruch nach schwefliger Säure unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung ein.

b) Chlorbaryum erzeugt in concentrirteren Lösungen der unterschwefligs. Salze einen weissen, in viel Wasser löslichen Niederschlag von unterschwefligs. Baryum, BaS^2O^3, in Salzäure unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von schwefliger Säure löslich.

c) Essigs. Blei erzeugt einen weissen Niederschlag von unterschwefligs. Blei, PbS^2O^3, in Salpetersäure löslich.

d) Salpetersaures Silber fällt weisses unterschwefligs. Silber, $Ag^2S^2O^3$, in Ueberschuss des unterschwefligs. Salzes löslich:



$$Ag^2S^2O^3 + Na^2S^2O^3 = \begin{array}{l} Ag\text{–}S^2O^3\text{–}Na \\ | \\ Ag\text{–}S^2O^3\text{–}Na. \end{array}$$

Der Niederschlag wird sofort gelb, braun und schliesslich schwarz unter Bildung von Schwefelsilber, neben Schwefelsäure: $Ag^2S^2O^3 + H^2O = Ag^2S + SO^4H^2$.

c) Unterschwefligs. Alkalien werden durch Eisen-

chlorid sofort rothviolett gefärbt (Unterschied von schwefligs. Salzen).

f) Vor dem Löthrohr verhalten sich die Hyposulfite wie die Sulfate etc.

3. Phosphorsäure.

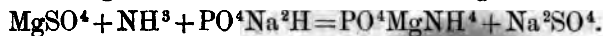
a) Die phosphorsauren Salze (Phosphate) der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die übrigen in Säuren.

b) Chlorbaryum fällt aus den Lösungen der neutralen Salze weisses, in Salzsäure oder Salpetersäure lösliches phosphorsaures Baryum, $BaHPO^4$, resp. $Ba^3P^2O^8$.

c) Essigs. Blei fällt weisses, in Salpetersäure lösliches phosphors. Blei.

d) Salpeters. Silber gibt in den Lösungen der Phosphate einen gelben Niederschlag von phosphors. Silber, $(PO^4)^2Ag^6$, in Salpetersäure und Ammoniak löslich.

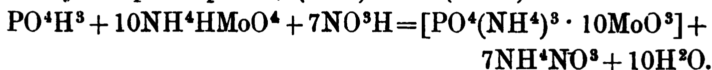
e) Setzt man zu einer phosphorsäurehaltigen Lösung schwefels. Magnium, Salmiak und Ammoniak, so entsteht ein krystallinischer weisser Niederschlag von phosphors. Magnium-Ammonium, $PO^4MgNH^4 \cdot 6H^2O$:



$$MgSO^4 + NH^3 + PO^4Na^2H = PO^4MgNH^4 + Na^2SO^4.$$

(Der Salmiakzusatz hat den Zweck, die Fällung der Magnesia durch Ammon zu verhindern. Vgl. pag. 6.)

f) Versetzt man eine phosphorsäurehaltige Lösung mit überschüssigem molybdäns. Ammonium und Salpetersäure, so entsteht (in verdünnten Lösungen allmählich) ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat, $(NH^4)^3PO^4 \cdot (MoO^3)^{10}$:



$$PO^4H^3 + 10NH^4HMoO^4 + 7NO^3H = [PO^4(NH^4)^3 \cdot 10MoO^3] + 7NH^4NO^3 + 10H^2O.$$

Erwärmen bis zu 40° beschleunigt die Reaction, höheres

Erwärmen ist zu vermeiden. In Phosphaten ist der Niederschlag löslich.

Anm. Pyrophosphate geben mit $Ag^2(NO^3)^2$ weisse Niederschläge von $P^2O^7Ag^4$, Metaphosphate ebenfalls weisse Niederschläge von $(PO^3)^2Ag^2$. Nur die Metaphosphorsäure coagulirt Eiweiss.

4. Borsäure.

a) Von den borsauren Salzen (Boraten) sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich. Versetzt man warme conc. Lösungen borsaurer Salze mit Säuren, so krystallisirt allmählich Borsäure aus (farblose Schuppen); die Borsäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

b) Mit Chlorbaryum und essigs. Blei liefern die bors. Salze weisse Niederschläge von bors. Baryum oder Blei, in Säuren löslich.

c) Salpeters. Silber liefert mit Boraten in conc. Lösung weisse Niederschläge von borsaurem Silber: mit neutralen Salzen: $(BO^2)^2Ag^2 \cdot H^2O$, durch Silberoxyd zuweilen etwas gelblich; mit sauren Salzen: $B^8O^{15}Ag^6$; beide in Salpetersäure leicht löslich. Beide Niederschläge werden bei längerem Waschen, sowie leicht beim Kochen mit Wasser in sich lösende Borsäure und braunes Silberoxyd versetzt; in verdünnten Lösungen entsteht direct ein brauner Niederschlag von Silberoxyd.

d) Versetzt man Borsäure mit Alkohol oder borsaure Salze mit Alkohol und conc. Schwefelsäure und zündet nach einigem Erwärmen den Alkohol an, so erscheint die Flamme grün gefärbt. Es bilden sich bei diesem Vorgange Aethylester der Borsäure, z. B. $BO^3(C^2H^5)^3$, die der Flamme grüne Färbung ertheilen. Auch Borsäure allein färbt die Flamme vorübergehend grün.

(Gegenwart von Baryum- und Kupfersalzen, sowie von chlorhaltigen Verbindungen ist zu vermeiden.)

c) Versetzt man Lösungen bors. Salze mit Salzsäure, taucht Curcumapapier ein und trocknet dies in der Wärme, so erscheint dasselbe eigenthümlich rothbraun gefärbt. Bringt man dann auf dieses rothbraune Papier etwas Kali- oder Natronlauge, so färbt es sich blau- bis grünschwarz.

5. Fluorwasserstoffsäure.

a) Von den Fluorverbindungen (Fluoriden) sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich, die übrigen zum Theil sehr schwer löslich.

b) Chlorbaryum fällt weisses Fluorbaryum, $BaFl^2$, in Salzsäure löslich, essigs. Blei weisses Fluorblei, $PbFl^2$, in Salpetersäure leicht löslich; Fluorsilber, Ag^2Fl^2, ist in Wasser leicht löslich.

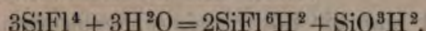
c) Flusssäure hat die Fähigkeit Glas zu ätzen; sie bildet nämlich mit der Kieselsäure desselben flüchtiges Siliciumfluorid $SiFl^4$:



$$SiO^2 + 4FlH = SiFl^4 + 2H^2O.$$

In Folge der Verflüchtigung dieser Verbindung erscheinen dann die betreffenden Glasstellen geätzt. Man überzieht zu diesem Versuche ein Uhrglas mit Wachs, um es im Allgemeinen vor der Wirkung der Flusssäure zu schützen, und gräbt mit einem Stift Schriftzüge in das Wachs ein, die dann durch die Flusssäure eingeätzt werden. Zum Nachweise der Flusssäure in Verbindungen, sowie zur Aufschliessung der in Säuren unlöslichen Fluoride versetzt man dieselben (fein gepulvert) in einem Platintiegel mit conc. Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Es entstehen so Flusssäure und die betreffenden Sulfate: $CaFl^2 + SO^4H^2 = CaSO^4 + 2FlH$. Flusssäure wird, wie oben, nachgewiesen.

d) Behandelt man Fluoride, die viel Kieselsäure enthalten, in obiger Weise, so entsteht *Fluorsilicium*. Leitet man das Gas durch eine feuchte Glasröhre, so wird dieselbe durch ausgeschiedene Kieselsäure getrübt, während Kieselfluorwasserstoff sich bildet:

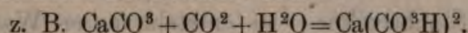


$$3SiFl^4 + 3H^2O = 2SiFl^6H^2 + SiO^3H^2.$$

Die Reaction ist besonders nach dem Trocknen der Röhre deutlich sichtbar.

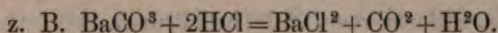
6. Kohlensäure.

a) Die *kohlensauren Salze* (*Carbonate*) der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen unlöslich; doch lösen sich manche der letzteren bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure zu *sauren* Salzen:



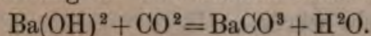
$$\text{z. B. } CaCO^3 + CO^2 + H^2O = Ca(CO^3H)^2.$$

Die Carbonate lösen sich im Allgemeinen leicht in verdünnten Säuren auf, wobei unter Aufbrausen (Entweichen der gasförmigen Kohlensäure) das Salz der betreffenden Säure entsteht:



$$\text{z. B. } BaCO^3 + 2HCl = BaCl^2 + CO^2 + H^2O.$$

Die Kohlensäure kann durch die Trübung erkannt werden, die entsteht, wenn ein mit Barytwasser befeuchteter Glasstab der Einwirkung des entwickelten Gases ausgesetzt wird.



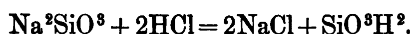
$$Ba(OH)^2 + CO^2 = BaCO^3 + H^2O.$$

b) *Chlorbaryum* fällt weisses *Baryumcarbonat*, $BaCO^3$, *essigs. Blei* weisses *Bleicarbonat*, $PbCO^3$, in verdünnten Säuren leicht *unter Aufbrausen* löslich. *Salpeters. Silber* gibt einen weissen Niederschlag von *Silbercarbonat*, Ag^2CO^3, der nach kurzer Zeit gelblich, beim Kochen mit überschüssigem Alkalicarbonat aber (unter Bildung von Silberoxyd) braun wird. Es ist in Ammoniak und kohlens. Ammoniak löslich.

7. Kieselsäure.

a) Von den *kieselsauren* Salzen (*Silicaten*) sind nur die der Alkalien in Wasser löslich; die übrigen sind selbst in conc. Säuren nur theilweise löslich.

Versetzt man die Lösung eines kieselsauren Alkalis mit einer Säure, so wird die *Kieselsäure* in Freiheit gesetzt, die sich bei genügender Concentration als Gallerte ausscheidet. Ebenso setzt Salmiak die Kieselsäure in Freiheit:



$$Na^2SiO^3 + 2HCl = 2NaCl + SiO^3H^2.$$



$$Na^2SiO^3 + 2NH^4Cl = 2NaCl + 2NH^3 + SiO^3H^2.$$

Die so abgeschiedene Kieselsäure ist in säurehaltigem Wasser etwas löslich; verdampft man aber die Lösung (resp. die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage) auf dem Wasserbade zur Staubtrockne, so entsteht unter Wasserverlust *amorphe Kieselsäure*: Polykieselsäuren, z. B. $Si^4O^9H^2$, die in Wasser und Säuren völlig unlöslich sind.



$$4SiO^3H^2 = Si^4O^9H^2 + 3H^2O.$$

Extrahirt man nun mit Wasser und Säure, so geht nur das betreffende Chlorid resp. Salz in Lösung.

Dieses Abdampfen über freiem Feuer vorzunehmen, ist nicht räthlich, da sonst — wegen der Feuerbeständigkeit der Kieselsäure — diese einen Theil der Salze in Silicate zurückverwandeln würde, z. B.



$$Si^4O^9H^2 + 2NaCl = Si^4O^9Na^2 + 2HCl.$$

Bezüglich der Lösung und Aufschliessung der in Wasser unlöslichen Salze, vgl. Lösung und Aufschliessung, V.

b) Die *kieselsauren Alkalien* geben mit *Chlorbaryum* weisses *kiesels. Baryum*, SiO^3Ba, mit *essigs. Blei* weisses *kiesels. Blei*, mit *salpeters. Silber* gelbes *kiesels. Silber*, sämmtliche in Säuren, letzteres auch in Ammoniak löslich.

c) Schmilzt man ein *Silicat* am Oehre eines Platin-

drahtes mit der *Phosphorsalzperle* zusammen, so lösen sich die Oxyde in dem metaphosphorsauren Natrium auf, die Kieselsäure dagegen wird ausgeschieden und schwimmt als undurchsichtige Masse, als *Kieselskelett*, in der sonst klaren Perle umher:



z. B. $SiO^3Ca + PO^3Na = PO^4CaNa + SiO^2$.

Die gleiche Reaction gibt die *Kieselsäure* selbst. — Die Deutlichkeit lässt sich durch Färben der Perle, z. B. mit Kupfer- oder Eisensalzen, erhöhen.

8. Arsenige Säure. vgl. pag. 26.

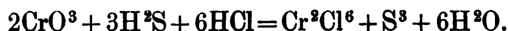
9. Arsensäure. vgl. pag. 28.

10. Chromsäure.

a) Die *chromsauren* Salze (*Chromate*) sind in Wasser zum grösseren Theile unlöslich. Die Alkalisalze lösen sich leicht, und zwar die eigentlichen *Chromate*, die sog. neutralen Salze, mit gelber, die *Di-* oder *Pyrochromate*, die sog. sauren Salze, mit rothgelber Farbe.

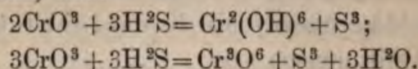
b) Aus den Lösungen der Salze fällt *Chlorbaryum* gelbes *chroms. Baryum*, $BaCrO^4$, *essigs. Blei* gelbes *chroms. Blei*, $PbCrO^4$, beide in verdünnten Säuren löslich. *Salpeters. Silber* fällt aus den Lösungen der neutralen Salze purpurrothes *Silberchromat*, CrO^4Ag^2, aus den Lösungen der sauren Salze dagegen *Dichromat*, $Cr^2O^7Ag^2$, ebenfalls purpurroth, beide in Salpetersäure und in Ammoniak löslich.

c) Leitet man in eine mit viel Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte chromsäurehaltige Lösung *Schwefelwasserstoffgas* ein, so färbt sich dieselbe in Folge der Bildung von Chromoxydsalz grün, während sich nur Schwefel abscheidet:



$$2CrO^3 + 3H^2S + 6HCl = Cr^2Cl^6 + S^3 + 6H^2O.$$

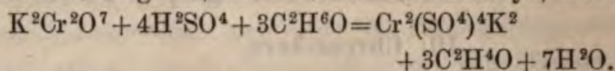
Ist nicht genügend Säure vorhanden, so fällt *Chromhydroxyd* (grün) oder *chroms. Chromoxyd* (Chromdioxyd, braun) aus:



$$2CrO^3 + 3H^2S = Cr^2(OH)^6 + S^3;$$
$$3CrO^3 + 3H^2S = Cr^3O^6 + S^3 + 3H^2O.$$

Dem Schwefelwasserstoff analog verhält sich *Schwefelammonium*.

d) Versetzt man die chromsäurehaltige Lösung mit *Alkohol* und Salzsäure oder Schwefelsäure und erwärmt, so wird die Chromsäure zu Chromoxydsalz reducirt, während der Alkohol oxydirt wird (zunächst zu Aldehyd). Es tritt deshalb Grünfärbung ein, unter Geruch nach Aldehyd, z. B.



$$K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 + 3C^2H^6O = Cr^2(SO^4)^4K^2 + 3C^2H^4O + 7H^2O.$$

e) Beim Erhitzen mit *conc. Salzsäure* entwickeln die chroms. Salze *Chlor*, während Chromchlorid gebildet wird: $2CrO^3 + 12HCl = Cr^2Cl^6 + 6H^2O + Cl^6$.

f) Vor dem *Löthrohre*, sowie in der *Phosphorsalzperle* zeigen die chroms. Salze die Reactionen der Chromoxydsalze.

Dritte Gruppe.

Säuren, welche *nicht von Chlorbaryum*, dagegen *von salpeters. Silber* gefällt werden: **Chlor-, Brom-, Jod-** und **Cyanwasserstoffsäure, Ferro-** und **Ferridcyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure; salpetrige Säure, unterchlorige Säure.**

1. Chlorwasserstoffsäure.

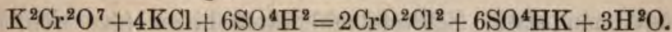
a) Die *Chlormetalle* oder *Chloride* sind in Wasser löslich; unlöslich sind nur *Chlorsilber* und *Quecksilberchlorür*, schwer löslich ist *Chlorblei*.

(Ueber Aufschliessung der unlöslichen Chloride vgl. Lösung und Aufschliessung, I.)

b) In den Lösungen der Chlormetalle, sowie in freier Salzsäure bringt essigs. Blei einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Chlorblei, $PbCl^2$, hervor, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, in heissem sich leicht löst und beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Sehr verdünnte Lösungen werden nicht gefällt.

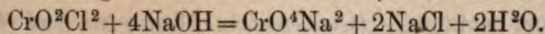
c) Salpeters. Silber erzeugt einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber, Ag^2Cl^2. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, leicht löslich dagegen in Ammoniak; durch Salpetersäure wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden (vgl. pag. 15). Auch in Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium ist er leicht löslich. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt er sich.

d) Bringt man in ein Retörtchen ein trockenes Gemenge von Chlormetall und saurem chroms. Kalium, fügt conc. Schwefelsäure hinzu und destillirt nun vorsichtig, so geht Chromsäurechlorid (Chlorochromsäure, CrO^2Cl^2) als dunkelrothes Gas über, das sich zur braunrothen Flüssigkeit verdichtet.



$$K^2Cr^2O^7 + 4KCl + 6SO^4H^2 = 2CrO^2Cl^2 + 6SO^4HK + 3H^2O.$$

Fügt man zu der Flüssigkeit Natronlauge, so entsteht eine gelbe Lösung von chroms. Natrium (neben Chlornatrium):



$$CrO^2Cl^2 + 4NaOH = CrO^4Na^2 + 2NaCl + 2H^2O.$$

c) Ueber den Nachweis von Chlorwasserstoff neben Brom-, Jod- und Cyanwasserstoff vgl. Prüfung auf Säuren.

2. Bromwasserstoffsäure.

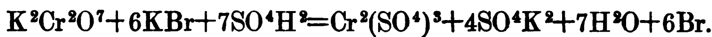
a) Die Brommetalle (Bromide) sind im Allgemeinen in Wasser löslich. Unlöslich ist das Silber- und das Quecksilberoxydulsalz; das Bleibromid ver-

hält sich wie das Chlorid. (Bezüglich der Aufschliessung ist Lösung und Aufschliessung, I. zu vergleichen.)

b) Essigs. Blei bewirkt in Bromwasserstoff und in den Lösungen der Bromide einen weissen krystallinischen Niederschlag von Bromblei, $PbBr^2$, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

c) Salpeters. Silber fällt gelblichweisses käsiges Bromsilber, Ag^2Br^2, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, schwer löslich in verdünntem, leichter löslich in concentrirtem Ammoniak. Löst sich leicht in unterschwefligs. Natrium und in Cyankalium; schwärzt sich am Lichte.

d) Bei der Destillation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure (vgl. p. 41) liefern die Bromide ein braunes chromfreies Destillat von Brom:



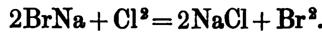
$$K^2Cr^2O^7 + 6KBr + 7SO^4H^2 = Cr^2(SO^4)^3 + 4SO^4K^2 + 7H^2O + 6Br.$$

Dasselbe wird durch Natronlauge unter Bildung von Bromnatrium und unterbromigs. Natrium entfärbt:



$$Br^2 + 2NaOH = BrNa + NaOBr + H^2O.$$

c) Versetzt man die Lösung eines Brommetalls vorsichtig mit Chlorwasser, so wird Brom in Freiheit gesetzt:



$$2BrNa + Cl^2 = 2NaCl + Br^2.$$

Fügt man etwas Schwefelkohlenstoff hinzu (der sich in Wasser nicht löst, sondern zu Boden sinkt), so färbt sich dieser beim Schütteln braungelb, indem er dem Wasser das Brom entzieht. (Concentrirte Lösungen sind dunkelbraun, sehr verdünnte noch deutlich blassgelb.)

f) Ueber Nachweis von Brom- neben Chlor-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure vgl. Prüfung auf Säuren.

3. Jodwasserstoffsöure.

a) Die Jodmetalle oder Jodide sind grösstentheils in Wasser löslich, die übrigen in Säuren, mit Ausnahme des Silbersalzes.

b) Essigs. Blei fällt aus den Lösungen der Jodwasserstoffsäure und der Jodmetalle gelbes krystallinisches Jodblei, PbJ^2, in heissem Wasser löslich und aus der Lösung krystallinisch sich ausscheidend.

c) Salpeters. Silber fällt gelbes amorphes Jodsilber, Ag^2J^2, in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich, löslich in unterschwefligs. Natrium und in Cyankalium. Schwärzt sich kaum am Licht.

d) Bei Destillation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefern die Jodide freies Jod:
$Cr^2O^7K^2 + 6KJ + 7SO^4H^2 = Cr^2(SO^4)^3 + 4SO^4K^2 + 7H^2O + 6J.$
Dieses löst sich in Natronlauge unter Entfärbung zu Jodnatrium und jods. Natrium:



$$6J + 6NaOH = 5JNa + JO^3Na + 3H^2O.$$

e) Chlorwasser setzt aus den Jodiden Jod in Freiheit:



$$2JNa + Cl^2 = 2NaCl + J^2.$$

Dieses löst sich in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe; concentrirte Lösungen sind fast schwarz, sehr verdünnte noch deutlich hellviolett. Auf Zusatz von mehr Chlorwasser tritt, in Folge der Oxydation des Jods zu Jodsäure, Entfärbung ein: $J^2 + Cl^{10} = 2JCl^5.$



$$JCl^5 + 3H^2O = JO^3H + 5HCl.$$

f) Bezüglich des Nachweises des Jodwasserstoffs neben Chlor-, Brom- und Cyanwasserstoff, vgl. Prüfung auf Säuren.

4. Cyanwasserstoffsäure.

a) Von den Cyanmetallen (Cyaniden) sind die Alkaliverbindungen und die der alkalischen Erden in Wasser löslich (auch das Quecksilbercyanid); die Verbindungen der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber grossentheils in Cyankalium zu Doppelsalzen, z. B.



$$Ag^2(CN)^2 + 2CNK = Ag^2C^4N^4K^2.$$

Aus diesen Lösungen wird durch Säuren gewöhnlich, aber nicht immer, das Cyanid des schweren Metalles wieder ausgefällt, während Cyanwasserstoff entweicht:



$$Ag^2C^4N^4K^2 + 2NO^3H = Ag^2(CN)^2 + 2CNH + 2KNO^3.$$

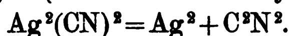
Bezüglich der Auflösung der Cyanide vgl. Lösung und Aufschliessung, IV.

b) Essigs. Blei bringt in den Lösungen der Cyanmetalle einen weissen Niederschlag von Cyanblei, $Pb(CN)^2$, hervor, in Salpetersäure löslich.

c) Salpeters. Silber fällt aus den Lösungen der Blausäure und der Cyanmetalle weisses, kräftiges Cyansilber, $Ag^2(CN)^2$, in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich. Aus dieser Lösung wird es durch Salpetersäure wieder ausgefällt: $Ag^2(CN)^2 + 2NH^3 = (NH^3)^2Ag^2(CN)^2$

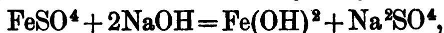
$$(NH^3)^2Ag^2(CN)^2 + 2NO^3H = 2NH^4NO^3 + Ag^2(CN)^2.$$

Da das Cyansilber in Cyankalium löslich ist (vgl. oben), entsteht der Niederschlag erst bei genügendem Zusatz von salpeters. Silber. Auch in unterschwefligs. Natron ist das Cyansilber löslich. Beim Glühen zerfällt das Cyansilber in Silber und Cyangas (neben etwas Paracyansilber):



$$Ag^2(CN)^2 = Ag^2 + C^2N^2.$$

d) Fügt man zu einer blausäurehaltigen Lösung Natronlauge sowie Lösungen von schwefels. Eisenoxydul und Eisenchlorid, erwärmt und fügt schliesslich Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so bleibt ein blauer Niederschlag von Ferridferrocyanür (Berlinerblau) ungelöst, während das erst gefällte Eisenoxyduloxyd wieder in Lösung geht. — Aus schwefels. Eisenoxydul und Natronlauge entsteht zuerst Eisenhydroxydul:



$$FeSO^4 + 2NaOH = Fe(OH)^2 + Na^2SO^4,$$

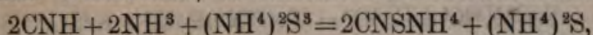
welches beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung Ferrocyankalium liefert:



$$Fe(OH)^2 + 6CNK = FeC^6N^6K^4 + 2KOH.$$

Letzteres setzt sich mit den Eisenoxydsalzen zu Berlinerblau um (vgl. pag. 46).

e) Um Blausäure, die sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, nachzuweisen, bringe man auf den Boden eines Uhrglases etwas gelbes *Schwefelammonium* und etwas Ammoniak und lege dasselbe so auf das die Blausäuredämpfe enthaltende Gefäss, dass letztere vom Ammoniak absorbirt werden. Erwärmt man darauf das Uhrglas mit der Lösung auf dem Wasserbade, so entsteht *Rhodanammonium*:



$$2CNH + 2NH^3 + (NH^4)^2S^3 = 2CNSNH^4 + (NH^4)^2S,$$

welches nach vollständigem Verdunsten zurückbleibt. Dasselbe wird in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure und Eisenchlorid vermischt, (um $(NH^4)^2S$ zu zerstören), worauf blutrothe Färbung von Eisenrhodanid eintritt: $6CNSH + Fe^2Cl^6 = Fe^2(CNS)^6 + 6HCl.$

f) Im *Glühröhrchen* werden die Cyanüre der schweren Metalle zerlegt; die Cyanüre der edlen Metalle zerfallen in Metall und Cyangas, andere in Metallcarburet und Stickstoff. — *Cyansilber* und besonders *Quecksilbercyanid*, in welchem das Cyan sich durch die gewöhnlichen Reagentien *nicht* nachweisen lässt, kann man auf diese Weise erkennen. $(Hg(CN)^2$ lässt sich auch in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelquecksilber und Cyanwasserstoff zerlegen.)

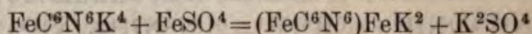
5. Ferrocyanwasserstoffsäure.

a) Die *Ferrocyanmetalle* (*Ferrocyanide*) sind mit Ausnahme der Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser grösstentheils unlöslich. — Ueber die Auflösung vgl. Lösung und Aufschliessung, IV.

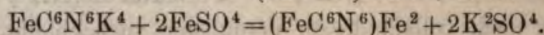
b) Mit *essigs. Blei* geben die Ferrocyanmetalle einen weissen Niederschlag von *Ferrocyanblei*, $FeC^6N^6Pb^2$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

c) Salpeters. Silber fällt weisses Ferrocyansilber, in Salpetersäure und in Ammon nicht löslich, in Cyankalium löslich.

d) Eisenoxydulsalze geben weisse, an der Luft sich rasch bläuende Niederschläge, und zwar gibt z. B. Ferrocyankalium einen Niederschlag von Kaliumferroferrocyanür, $(FeC^6N^6)FeK^2$, wenn es selbst im Ueberschuss, dagegen Ferroferrocyanür, $(FeC^6N^6)Fe^2$, wenn das Eisensalz im Ueberschuss ist:

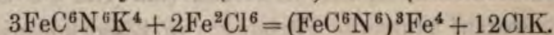


$$FeC^6N^6K^4 + FeSO^4 = (FeC^6N^6)FeK^2 + K^2SO^4$$



$$FeC^6N^6K^4 + 2FeSO^4 = (FeC^6N^6)Fe^2 + 2K^2SO^4.$$

Eisenoxydsalze geben Niederschläge von intensiv blauem Ferridferrocyanür $(FeC^6N^6)^3 \cdot Fe^4$ (Berlinerblau):



$$3FeC^6N^6K^4 + 2Fe^2Cl^6 = (FeC^6N^6)^3Fe^4 + 12ClK.$$

e) Schwefels. Kupfer liefert einen braunen Niederschlag von Ferrocyankupfer, $FeC^6N^6Cu^2$.

6. Ferridcyanwasserstoffsäure.

a) Von den Ferridcyanmetallen (Ferridcyaniden) sind die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich, die der schweren grösstentheils unlöslich. — Bezüglich der Auflösung vgl. Lösung und Aufschliessung, IV.

b) Salpeters. Silber fällt aus den Lösungen der Ferridcyanmetalle pomeranzengelbes Ferridcyansilber, $Fe^2C^{12}N^{12}Ag^6$, in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak und in Cyankalium löslich.

c) Eisenoxydulsalze fällen tiefblaues Ferroferridcyanür, $(Fe^2C^{12}N^{12})Fe^3$ (Turnbull's Blau). Eisenoxydsalze bewirken keinen Niederschlag, sondern nur dunklere Färbung; wahrscheinlich entsteht lösliches Ferriferridcyanür, $(Fe^2C^{12}N^{12})Fe^2$.

d) Schwefels. Kupfer fällt grüngelbes Kupferferridcyanür, $(Fe^2C^{12}N^{12})Cu^3$.

7. Schwefelwasserstoff.

a) Die Schwefelmetalle (Sulfide) sind, mit Ausnahme der Sulfide der Alkalimetalle und alkalischen Erden, in Wasser unlöslich. Sie lösen sich grösstentheils in Salzsäure oder Salpetersäure, einige sind nur in Königswasser löslich. (Vgl. Lösung und Aufschliessung, III.). Sie geben sich beim Lösen durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff (bei Anwendung von HCl) oder Abscheidung von Schwefel (bei NO^3H und Königswasser) zu erkennen.

b) Essigs. Blei und salpeters. Silber bringen in den Lösungen des Schwefelwasserstoffs oder der Schwefelmetalle schwarze Niederschläge hervor von Schwefelblei, PbS, oder Schwefelsilber, Ag^2S; beide in Salpetersäure beim Erwärmen löslich.

c) Zur Erkennung von Schwefelwasserstoffgas benutzt man Streifen von Filtrirpapier, die mit einer Lösung von essigs. Blei getränkt sind; sie werden braun bis schwarz gefärbt (Bildung von PbS). — Gibt man zu einer Lösung, die Schwefelwasserstoff oder ein Schwefelmetall enthält, einige Tropfen einer alkalischen Lösung von Bleioxyd (z. B. PbO^2K^2), so entsteht auch bei Anwesenheit der geringsten Spur noch deutliche Braunfärbung.

d) Eine Lösung von Nitroprussidnatrium, wohl $FeC^5N^5(NO)Na^2$, wird durch lösliche Sulfide nicht, aber durch freien Schwefelwasserstoff violett gefärbt.

e) Im Glühröhrchen erhitzt geben viele Schwefelmetalle ein Sublimat von Schwefel. — In einer an beiden Enden offenen, schief liegenden Glasröhre erhitzt, werden die Sulfide unter Bildung von schwefliger Säure oxydirt. — Vor dem Löthrohr (in der Reductionsflamme) mit Na^2CO^3 erhitzt, liefern sie Schwefelnatrium, am Verhalten zu blankem Silber zu erkennen (vgl. pag. 31).

8. Salpetrige Säure.

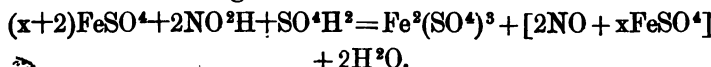
a) Die salpetrigs. Salze (Nitrite) sind zum grössten Theile in Wasser löslich. — Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure entwickeln aus ihnen salpetrige Säure (braunrothe Dämpfe).

b) Essigs. Blei färbt die Lösungen der salpetrigs. Alkalien gelb.

c) Salpeters. Silber fällt weisses salpetrigs. Silber, $Ag^2(NO^2)^2$, in viel Wasser löslich.

d) Schwefelwasserstoff wird durch salpetrige Säure unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

e) Mit Eisenvitriol und Schwefelsäure geben die Nitrite, in Folge der Bildung von Stickoxyd, eine braune Färbung:



$$(x+2)FeSO^4+2NO^2H+SO^4H^2=Fe^2(SO^4)^3+[2NO+xFeSO^4]+2H^2O.$$

Vgl. das Nähere bei »Salpetersäure«.

f) Mit Lösungen von Jodkalium und Stärkekleister versetzt, geben die salpetrigs. Salze auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort eine blaue Färbung (Lösung von Jodstärke). Die salpetrige Säure setzt aus der Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit:



$$N^2O^3+2JH=2NO+H^2O+J^2.$$

Letzteres bildet mit der Stärke die blaue Verbindung.

(Es ist zu diesen Versuchen jodsäurefreies JK anzuwenden, da Jodwasserstoff und Jodsäure sich unter Freiwerden von Jod zersetzen würden: $JO^3H+5HJ=J^6+3H^2O$.)

9. Unterchlorige Säure.

a) Die unterchlorigs. Salze (Hypochlorite) sind in der Regel mit Chlormetallen vermengt in Folge der Darstellung durch Einwirkung von Chlor auf Hydroxyde:

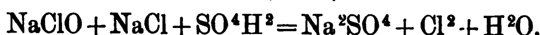


$$2NaOH+Cl^2=NaCl+NaClO+H^2O.$$

Mit Säuren entwickeln sie Chlor:



$$NaClO + 2HCl = NaCl + Cl^2 + H^2O.$$



$$NaClO + NaCl + SO^4H^2 = Na^2SO^4 + Cl^2 + H^2O.$$

b) Essigs. Blei gibt zuerst einen weissen Niederschlag (von $PbCl^2$), der bald gelb und schliesslich braun wird in Folge der Bildung von Bleihyperoxyd, PbO^2. Analog liefert Mangansulfat braunes Manganhyperoxydhydrat:

c) Salpeters. Silber fällt Chlorsilber; das unterchlorigs. Silber zerfällt nämlich in chlors. Salz Chlorid:



$$3Ag^2(ClO^2) = 2AgClO^3 + 2Ag^2Cl^2.$$

Vierte Gruppe.

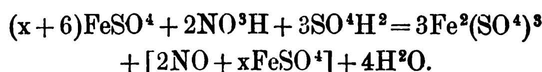
Säuren, welche weder von Chlorbaryum, noch von salpeters. Silber gefällt werden: **Salpetersäure, Chlorsäure.**

1. Salpetersäure.

a) Die salpeters. Salze (Nitrate) sind in Wasser löslich (ausgenommen einige basische Salze).

b) Die Lösungen derselben werden weder von Chlorbaryum, noch von essigs. Blei oder salpeters. Silber gefällt.

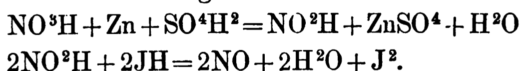
c) Bringt man in eine Lösung von Salpetersäure oder salpeters. Salzen einen Krystall von Eisenvitriol und concentrirte Schwefelsäure, so bildet sich um den Krystall ein braunschwarzer (bei geringen Mengen röthlicher) Ring. Es entsteht durch Reduction der Salpetersäure Stickoxyd, das sich mit Ferrosulfat zu einer leicht zersetzbaren Verbindung vereinigt:



$$(x+6)FeSO^4 + 2NO^3H + 3SO^4H^2 = 3Fe^2(SO^4)^3 + [2NO + xFeSO^4] + 4H^2O.$$

Will man in dieser Weise auf Salpetersäure prüfen in Salzen, die mit SO^4H^2 Niederschläge liefern, so nimmt man die Reaction am besten in flachen Schälchen oder Uhrgläsern vor.

d) Versetzt man salpeters. Salze mit Lösungen von Jodkalium und Stärkekleister und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so erfolgt zunächst keine Reaction (Unterschied von salpetriger Säure). Gibt man aber nun etwas Zink zu, so tritt in Folge der Bildung von salpetriger Säure Blaufärbung ein.



$$NO^3H + Zn + SO^4H^2 = NO^2H + ZnSO^4 + H^2O$$
$$2NO^2H + 2JH = 2NO + 2H^2O + J^2.$$

e) Beim Erhitzen im Glühröhrchen geben die Salze der Alkalien Sauerstoff ab, indem salpetrigs. Salze entstehen:



$$KNO^3 = KNO^2 + O.$$

Die Salze der schweren Metalle dagegen geben rothbraune Dämpfe von Untersalpetersäure:



$$Pb(NO^3)^2 = PbO + O + 2NO^2.$$

Die letztere Reaction tritt auch ein, wenn Alkalinitrate mit Kupfervitriol gemischt im Glasröhrchen erhitzt werden:



$$2KNO^3 + CuSO^4 = K^2SO^4 + CuO + 2NO^2 + O.$$

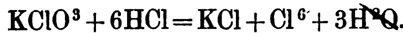
Auf Kohle erhitzt verpuffen die salpeters. Salze.

2. Chlorsäure.

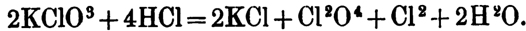
a) Die chlors. Salze (Chlorate) sind in Wasser löslich.

b) Die Lösungen werden weder von Chlorbaryum, noch von essigs. Blei oder salpeters. Silber gefällt.

c) Erwärmt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit Salzsäure, so färbt sie sich grünlich gelb und es entweichen grüngelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlor und Chlortetroxyd (Unterchlorsäure):



$$KClO^3 + 6HCl = KCl + Cl^6 + 3H^2O.$$



$$2KClO^3 + 4HCl = 2KCl + Cl^2O^4 + Cl^2 + 2H^2O.$$

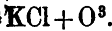
d) Uebergiesst man festes chlors. Salz mit conc. Schwefelsäure, so entsteht neben überchlors. Salz ebenfalls Chlortetroxyd:



$$3KClO^3 + 2SO^4H^2 = 2SO^4HK + ClO^4K + Cl^2O^4 + H^2O.$$

Man operire mit kleinen Mengen und vermeide Erwärmung, da sonst Explosion eintreten kann.

e) Beim Erhitzen im Glühröhrchen geben die Chlorate Sauerstoff ab u[illegible] in Chloride über:



[illegible] $KCl + O^3$.

(Analog verhalten [illegible]saure und jodsaure Salze.)

Anhang.

Organische Säuren: **Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure.**

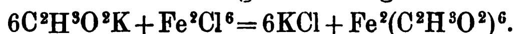
1. Essigsäure.

a) Die essigs. Salze (Acetate) sind in Wasser grösstentheils leicht löslich.

b) Durch Chlorbaryum oder essigs. Blei werden die essigs. Salze nicht gefällt.

c) Salpeters. Silber gibt mit conc. Essigsäure oder mit conc. Lösungen der Salze krystallinisches essigs. Silber, $Ag^2(C^2H^3O^2)^2$, in viel Wasser löslich; auch in Ammoniak löslich.

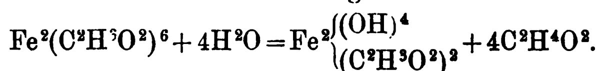
d) Setzt man zu einem neutr. essigsauren Salz Eisenchlorid, oder zu Essigsäure Eisenchlorid und dann Ammon bis eben zur Neutralisation, so erhält man eine rothe bis rothbraune Lösung von essigs. Eisenoxyd:



$$6C^2H^3O^2K + Fe^2Cl^6 = 6KCl + Fe^2(C^2H^3O^2)^6.$$

Erwärmt man diese Lösung, so scheidet sich basisch-

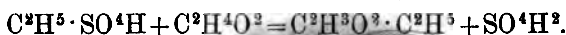
essigs. Salz als braunrother Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit entfärbt wird:

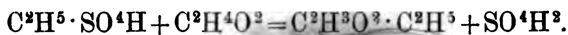


$$Fe^2(C^2H^3O^2)^6 + 4H^2O = Fe^2\begin{cases}(OH)^4\\(C^2H^3O^2)^2\end{cases} + 4C^2H^4O^2.$$

e) Essigsäure wird aus ihren Salzen beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. — Setzt man beim Erwärmen mit SO^4H^2 Alkohol zu, so tritt der characteristische Geruch des hiebei gebildeten Essigäthers auf:

$$C^2H^5OH + SO^4H^2 = C^2H^5 \cdot SO^4H + H^2O$$





$$C^2H^5 \cdot SO^4H + C^2H^4O^2 = C^2H^3O^2 \cdot C^2H^5 + SO^4H^2.$$

f) Die essigs. Salze werden beim Glühen ohne Abscheidung von Kohle in flüchtige Producte (z. B. Aceton) und Carbonate (beziehungsweise Oxyde oder Metalle) zerlegt.

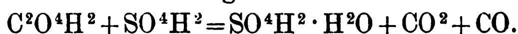
2. Oxalsäure.

a) Von den oxalsauren Salzen (Oxalaten), sind die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen grösstentheils unlöslich.

b) Chlorbaryum fällt aus den Lösungen der neutralen Salze weisses oxals. Baryum, $C^2O^4Ba \cdot H^2O$, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich. — Chlorcalcium fällt weisses oxals. Calcium, $C^2O^4Ca \cdot H^2O$ (oder $3H^2O$), in Salzsäure und Salpetersäure löslich, in Essigsäure unlöslich.

c) Essigs. Blei fällt weisses oxals. Blei, C^2O^4Pb, salpeters. Silber weisses oxals. Silber, $C^2O^4Ag^2$, beide in Salpetersäure, letzteres auch in Ammoniak löslich.

d) Durch conc. Schwefelsäure wird Oxalsäure in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt. Letzteres brennt angezündet mit blauer Flamme.



$$C^2O^4H^2 + SO^4H^2 = SO^4H^2 \cdot H^2O + CO^2 + CO.$$

e) Beim Glühen werden die Oxalate in Kohlen-

oxyd und *Carbonate* (resp. Oxyde oder Metalle) zerlegt. Die reinen Salze zeigen dabei keine Schwärzung.

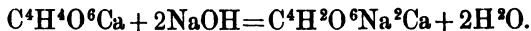


$$C^2O^4K^2 = CO + CO^3K^2.$$

3. Weinsäure.

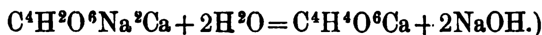
a) Die *weins. Salze* (*Tartrate*) der Alkalien und eines Theiles der schweren Metalle sind in Wasser löslich, die übrigen lösen sich in Säuren.

b) *Chlorbaryum*, in genügender Menge zugefügt, fällt *weins. Baryum*, $C^4H^4O^6Ba$, in Säuren löslich. — *Chlorcalcium*, ebenfalls in hinreichender Menge zuzusetzen, fällt weisses, krystallinisches *weins. Calcium*, $C^4H^4O^6Ca$, löslich in Säuren, auch in Essigsäure. Dasselbe löst sich in *kalter Kali-* oder *Natronlauge* zur klaren Flüssigkeit, die beim *Kochen* unter Wiederabscheidung des Calciumsalzes zu einer *gallertartigen Masse* gesteht. (Es entsteht wohl ein Salz, $C^4H^2O^6Na^2Ca$, in dem auch die alkoholischen Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch Metalle ersetzt sind:



$$C^4H^4O^6Ca + 2NaOH = C^4H^2O^6Na^2Ca + 2H^2O.$$

Dieses Salz wird dann beim Kochen mit viel Wasser wieder zerlegt:



$$C^4H^2O^6Na^2Ca + 2H^2O = C^4H^4O^6Ca + 2NaOH.)$$

c) *Essigsaures Blei* fällt weisses *weins. Blei*, $C^4H^4O^6Pb$, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. *Salpeters. Silber* fällt aus den neutralen Salzen *weins. Silber*, $C^4H^4O^6Ag^2$, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich; wird beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

d) Beim *Glühen* werden die weins. Salze unter Entwicklung eines brenzlichen Geruches (nach verbranntem Zucker), Abscheidung von Kohle und Bildung von Carbonaten (Oxyden, Metallen) zerlegt.

III.

VORPRÜFUNG AUF TROCKNEM WEGE.

Ehe man bei einer Analyse zur eigentlichen Prüfung auf Basen und Säuren (zur Prüfung auf nassem Wege) schreiten kann, ist es nothwendig, sich durch eine kurze Vorprüfung (auf trocknem Wege) allgemeine Aufschlüsse über die Natur der zu untersuchenden Substanz zu verschaffen. Es sind die Resultate dieser Vorprüfung z. B. für die Art der Auflösung oder Aufschliessung massgebend, wie insbesondere ohne Vorprüfung an ein zweckdienliches Vorgehen bei der Aufschliessung kaum zu denken ist. Die Vorprüfung sollte deshalb nie unterlassen werden.

Liegen Lösungen zur Untersuchung vor, so verdampft man einen Theil derselben bei nicht zu hoher Temperatur zur Trockne (ohne zu glühen) und benutzt den Rückstand zu der Vorprüfung.

I. Prüfung im Glühröhrchen.

Um das Verhalten der Substanz bei höherer Temperatur kennen zu lernen, erhitzt man eine Kleinigkeit derselben (resp. des Eindampfungsrückstandes) in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen (»Glühröhrchen«) zunächst gelinde, dann stärker bis zum Glühen.

Es sind dabei hauptsächlich folgende Erscheinungen zu beobachten:

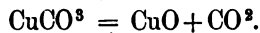
1) Abscheidung von Kohle: Anwesenheit organischer Verbindungen. Gleichzeitig tritt Entwicklung brenzlicher (empyreumatischer) Dämpfe oder — bei Anwesenheit von Stickstoff — Geruch nach verbranntem Horn ein.

2) *Abgabe von Wasser:* Krystallwasser, anhängende Feuchtigkeit. Häufig findet dabei Farbenänderung statt, so z. B. beim Uebergang des blauen, wasserhaltigen Kupfersulfates ($CuSO^4 + 5H^2O$) in das wasserfreie Salz ($CuSO^4$). Auch Aufschwellen, z. B. beim Borax ($Na^2B^4O^7 + 10H^2O$), tritt ein oder Verknistern, z. B. beim Kochsalz (in Folge des gewaltsamen Austrittes von Wasser, das zwischen den Krystalllamellen eingeschlossen ist).

3) *Farbenänderung:* Anwesenheit von Verbindungen schwerer Metalle. Sie kann auf der Abgabe von Wasser beruhen (s. o.) oder auf dem Uebergang von Salzen in Oxyde. Kupfernitrat und Kupfercarbonat z. B. färben sich beim Erhitzen schwarz in Folge der Ueberführung in Kupferoxyd:



$$Cu(NO^3)^2 = CuO + 2NO^2 + O.$$



$$CuCO^3 = CuO + CO^2.$$

Manche Verbindungen sind überhaupt in der Wärme anders gefärbt als in der Kälte, z. B. Zinkoxyd: in der Hitze gelb, in der Kälte weiss.

4) *Bildung eines Sublimates:* Anwesenheit flüchtiger Körper.

a) *Weisses Sublimat:* Quecksilbersalze, Ammonsalze, arsenige Säure, Antimonoxyd. — Bedeckt man das Sublimat mit trocknem kohlens. Natrium und erhitzt, so färben sich Quecksilbersalze roth: Bildung von Quecksilberoxyd (oft gleichzeitig Bildung von metallischem Quecksilber), z. B. $HgCl^2 + Na^2CO^3 = HgO + CO^2 + 2NaCl$; Ammonsalze geben Ammoniak (am Geruch und an der Bräunung des feuchten Curcuma- oder rothen Lakmuspapieres zu erkennen): $2NH^4Cl + Na^2CO^3 = 2NH^3 + CO^2 + H^2O + 2NaCl$. — Arsenige Säure und Antimonoxyd sublimiren krystallinisch.

b) *Gelbes Sublimat:* Quecksilberjodid (wird bei Berührung roth), Arsensulfür.

c) Gelb bis roth: Quesksilberverbindungen (Bildung basischer Salze).

d) Gelb bis braungelb: Schwefel: in der Hitze rothbraune Tropfen. Freier Schwefel oder schwefelreiche Sulfide, z. B. $Sb^2S^5 = Sb^2S^3 + S^2$.

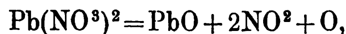
e) Grau bis schwarz: Quecksilber (Kügelchen); Jod (violette Dämpfe, Geruch nach Jod); Arsen: Spiegel (vgl. 6. d).

Es ist zu berücksichtigen, dass ausser den hier erwähnten Körpern noch eine ganze Reihe von Verbindungen existirt, die mehr oder weniger flüchtig sind, so z. B. manche Chloride.

5) Abgabe von Dämpfen:

a) Farblose Dämpfe sind auf ihre Reaction mit Lackmuspapier zu prüfen. Die Säuren bilden häufig Nebel beim Austreten aus dem Röhrchen (in Folge des Ueberganges der wasserfreien in die wasserhaltigen Verbindungen).

b) Rothbraune Dämpfe: Untersalpetersäure, Brom. Untersalpetersäure, von der Zersetzung der Nitrate der schweren Metalle herrührend, z. B.



$$Pb(NO^3)^2 = PbO + 2NO^2 + O,$$

färbt Stärkepapier nicht und ist am Geruch zu erkennen. — Brom, ebenfalls am Geruch zu erkennen, färbt Stärkepapier feuergelb.

c) Violette Dämpfe: Jod. Charakteristischer Geruch; oft gleichzeitige Bildung eines schwarzen Sublimates. Färbt Stärkepapier blau bis braunschwarz.

6) Auftreten eines Geruches:

a) Geruch nach Ammoniak: Ammonsalze, Cyanverbindungen oder stickstoffhaltige organische Verbindungen.

b) Geruch nach schwefliger Säure: Folge der Zersetzung schwefelsaurer Salze.

c) Geruch nach Cyan: Cyanverbindungen. Cyan-

gas verbrennt angezündet mit pfirsichroth gesäumter Flamme:



$$C^2N^2 + O^4 = 2CO^2 + N^2$$

d) Knoblauchgeruch: Arsenverbindungen, in Folge von Reduction (vgl. 4, c.).

7) Abgabe von Sauerstoff (daran zu erkennen, dass ein glimmender Span, an die Mündung des Röhrchens gehalten, auflockert oder sich wieder entzündet): Anwesenheit von: Hyperoxyden, z. B. Braunstein, MnO^2:



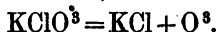
$$3Mn\ O^2 = Mn^3O^4 + O^2;$$

von Quecksilberoxyd:



$$HgO = Hg + O;$$

von sauerstoffreichen Säuren, z. B.

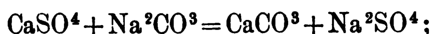


$$KClO^3 = KCl + O^3.$$

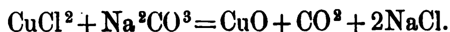
II. Prüfung auf der Kohle.

Um das Verhalten der Körper, beziehungsweise der zugehörigen Oxyde, in der Reductionsflamme kennen zu lernen, bringt man eine kleine Menge derselben — in der Regel mit trocknem kohlens. Natrium gemengt — auf eine Kohle und erhitzt mittelst des Löthrohrs in der Reductionsflamme.

Der Zusatz des kohlens. Natriums hat den Zweck, Salze und Sulfide in Carbonate, beziehungsweise Oxyde überzuführen z. B.



$$CaSO^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4;$$



$$CuCl^2 + Na^2CO^3 = CuO + CO^2 + 2NaCl.$$

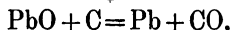
Bei regulinischen Metallen, Oxyden und leicht zersetzbaren Salzen hat der Zusatz von kohlens. Natrium keinen Zweck.

Hiebei ziehen sich die Alkalien und ihre Salze in die Kohle (in Folge der Leicht-Schmelzbarkeit); die Oxyde

der übrigen Elemente lassen sich an folgenden Erscheinungen erkennen.

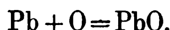
1) *Die Oxyde der schweren Metalle* werden durch die Kohle (der Reductionsflamme) reducirt; die *Metalle* selbst sind theils flüchtig, theils nicht, dann zum Theile oxydirbar, zum Theile nicht, ferner schmelzbar oder unschmelzbar: wir werden also erhalten können *geschmolzene Körner*, *ungeschmolzene Massen* und *Beschläge*, die letzteren bei Anwesenheit verdampfbarer oxydirbarer Metalle.

Aus Bleioxyd zum Beispiel entsteht metallisches Blei:



$$PbO + C = Pb + CO,$$

welches sich zum Theil verflüchtigt, in Dampfform mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt und sich dann an einer etwas entfernteren Stelle als gefärbtes Oxyd, als Beschlag wieder absetzt:



$$Pb + O = PbO.$$

Die Metallkörner unterscheiden sich ferner durch ihr Verhalten in der Oxydationsflamme: sie gehen theils in Oxyde über, theils bleiben sie unverändert. Auch die Ductilität (Dehnbarkeit) ist zu berücksichtigen: man bringt das Metallkorn in ein Reibschälchen und stösst mit dem Pistill auf dasselbe: die *ductilen* Körner lassen sich dehnen, zu platten Blechen drücken, die *spröden* dagegen zerspringen beim Stossen zu Pulver, welches sich wenigstens bei nachfolgendem Reiben zertheilen lässt.

Es liefern

a) *geschmolzene Metallkörner*

ohne Beschlag:

gelb: *Gold*, ductil nicht oxydirbar.

weiss: *Silber* [1]), ductil nicht oxydirbar.

1) vgl. übrigens bei »*Silber*« pag. 15.

roth: Kupfer [1]), ductil, oxydirbar.

mit Beschlag: weiss, Beschlag gelb:

ductil: Blei, oxydirbar.

spröde: Wismuth, oxydirbar.

weiss, Beschlag weiss:

ductil: Zinn, oxydirbar.

spröde: Antimon, oxydirbar.

b) Beschlag ohne Metallkorn:

weiss (heiss gelb): Zink [2]).

gelbroth bis braun: Cadmium.

c) graue, ungeschmolzene Massen:

Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan } oxydirbar

Platin: nicht oxydirbar.

d) weder Korn, noch Beschlag:

flüchtig mit Knoblauchgeruch: Arsen.

flüchtig ohne » : Quecksilber.

Bei Beurtheilung der Metallkörner ist noch zu berüchsichtigen, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Metalle Legirungen entstehen können.

2) Weisse ungeschmolzene Massen werden auf der Kohle hinterbleiben, wenn Salze der alkalischen Erden, der Magnesia und Thonerde vorhanden waren. Durch Einwirkung von Na^2CO^3 entstehen die

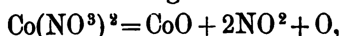
1) häufig Metallflitter.

2) Da Zinn und Antimon bei Anwendung von Na^2CO^3 nur schwierig als Metallkörner zu erhalten sind, so stellt man bei Auftreten eines weissen Beschlags noch einen zweiten Reductionsversuch an, indem man dem Salze ausser Na^2CO^3 noch etwas CNK zusetzt und dieses Gemenge auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt. (CNK geht dabei in CNOK über: z. B. $SnO^2 + 2CNK = Sn + 2CNOK$). Vgl. auch (bei 2.) das Verhalten zu Kobaltlösung.

Carbonate, beziehungsweise Oxyde.) Befeuchtet man diese weissen Massen mit etwas Lösung von Kobaltnitrat und glüht heftig in der Oxydationsflamme, so liefert

Thonerde: blaue Massen (ungeschmolzen);
Magnesia: fleischfarbene Massen:
Baryt
Strontian } graue Massen.
Kalk

Das Kobaltnitrat geht dabei in Oxydul über:



$$Co(NO^3)^2 = CoO + 2NO^2 + O,$$

und dieses Oxydul geht mit Thonerde und Magnesia Verbindungen ein; bei Baryt, Strontian und Kalk werden nur die Gemenge der Oxyde erhalten.

Auch manche schwer schmelzbare Silicate, Phosphate, sowie auch Borate und Arseniate können blaue Massen liefern beim Glühen mit Kobaltsolution; diese sind dann häufig geschmolzen. — Zinkoxyd färbt sich — mit Kobaltlösung geglüht — gelblich grün; — Antimonoxyd: schmutzig (bläulich-) grün; — Zinnoxyd: blaugrün.

3) Grüne Schlacken (aus Chromoxyd bestehend) zeigen Chromoxydsalze und Chromate an.

4) Gelbe bis braune Schlacken bestehen aus Schwefelnatrium (Schwefelleber, Hepar) und deuten auf die Anwesenheit schwefelhaltiger Verbindungen. Sie sind zu prüfen, ob sie auf Silber bei Gegenwart von etwas Wasser einen schwarzen Fleck von Ag^2S liefern (vgl. pag. 31). Da das Schwefelnatrium zu seiner Bildung durch Reduction von Salzen der Säuren des Schwefels einer gewissen Zeit bedarf, bei längerem Erhitzen aber wie alle Alkalimetallverbindungen sich in die Kohle zieht, so müssen diese Prüfungen im geeigneten Zeitpunkte vorgenommen werden.

Viele hieher gehörige Verbindungen, z. B. *Sulfide*, geben, in einem schiefliegenden, an beiden Enden offenen Röhrchen erhitzt, *schweflige Säure*, an ihrem Geruch leicht zu erkennen.

III. Prüfung in der *Phosphorsalzperle*.

Man erhitze am Ohr eines Platindrahtes ein wenig *phosphors. Natrium-Ammonium* (*Phosphorsalz*, $PO^4HNaNH^4 \cdot 4H^2O$) zum Schmelzen, bringe nun eine Kleinigkeit der Substanz an die erhaltene, klare Perle und erhitze nochmals in der Oxydationsflamme.

Das *Phosphorsalz* gibt beim Schmelzen zunächst sein Krystallwasser ab und geht dann nach der Gleichung



$$PO^4HNaNH^4 = PO^3Na + H^2O + NH^3$$

in *metaphosphorsaures Natrium* über. Dieses metaphosphorsaure Natrium löst die meisten Oxyde oder Salze (letztere unter Austreibung der Säuren) zu theilweise characteristisch gefärbten Perlen auf, z. B.

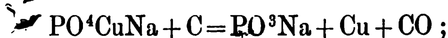


$$CuO + PO^3Na = PO^4CuNa.$$



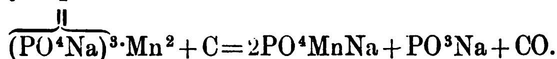
$$CuSO^4 + PO^3Na = PO^4CuNa + SO^3.$$

Einzelne dieser gefärbten Perlen ändern in der *Reductionsflamme* (in Folge der Reduction der gebildeten Phosphate) ihre Farbe, so wird z. B. die blaugrüne, durchsichtige Kupferperle durch Reduction braunroth, undurchsichtig:



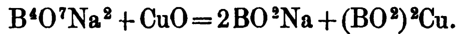
$$PO^4CuNa + C = PO^3Na + Cu + CO ;$$

Die violette Manganoxydperle geht in die farblose Manganoxydulperle über:

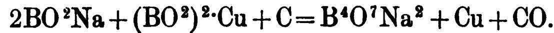


$$\overbrace{(PO^4Na)^3}^{II} \cdot Mn^2 + C = 2PO^4MnNa + PO^3Na + CO.$$

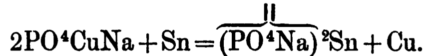
Aehnlich wie *Phosphorsalz* liefert auch *Borax* ($B^4O^7Na^2 + 10H^2O$) mit den Oxyden und Salzen Perlen, die ebenfalls eventuell reducirbar sind:


$$B^4O^7Na^2 + CuO = 2BO^2Na + (BO^2)^2Cu.$$


$$B^4O^7Na^2 + CuSO^4 = 2BO^2Na + (BO^2)^2 \cdot Cu + SO^3.$$


$$2BO^2Na + (BO^2)^2 \cdot Cu + C = B^4O^7Na^2 + Cu + CO.$$

Die Reduction der Oxydperlen wird häufig durch Zusatz von etwas Zinn wesentlich erleichtert:


$$2PO^4CuNa + Sn = \overset{II}{\overbrace{(PO^4Na)}}{}^2Sn + Cu.$$

Characteristische Färbungen besitzen die Phosphorsalzperlen folgender Elemente:

	Oxydationsflamme.	Reductionsflamme.
Eisen:	in der Hitze gelb bis dunkelroth, in der Kälte heller bis farblos.	grün bis farblos.
Nickel:	ebenso.	wie die Oxydationsperle [1])
Kobalt:	blau	blau.
Mangan:	violett	farblos.
Chrom:	grün	grün.
Kupfer:	blaugrün	braunroth, undurchsichtig.
Uran:	gelbgrün	grün.
Vanadin:	farblos	grün.
Molybdän:	farblos	schwarz.
Wolfram:	farblos	blau.
Niobium:	farblos	blau oder violett } bei Gegenwart von Eisen roth.
Titan:	farblos	violett } bei Gegenwart von Eisen roth.
Didym:	farblos	violett } bei Gegenwart von Eisen roth.

Die übrigen Oxyde liefern farblose, durchsichtige bis trübe, emailartige Perle.

Charakteristisch ist noch das Verhalten der Kieselsäure und der Silicate in der Phosphorsalzperle. Kieselsäure löst sich in der Perle nicht, sondern

1) vgl. bezüglich des Verhaltens der Boraxperle bei »Nickel«, pag. 13.

schwimmt als scharf begrenzte Masse (S k e l e t t) in der Perle. Analog wird aus den S i l i c a t e n Kieselsäure (als S k e l e t t) abgeschieden, z. B.



$$PO^2Na + SiO^3Ca = PO^4CaNa + SiO^2$$

IV. Prüfung der Flammenfärbung.

Vermuthet man A l k a l i e n oder a l k a l i s c h e E r d e n, so befestige man eine Kleinigkeit der Substanz am Öhr des (frisch ausgeglühten) Platindrahtes, befeuchtet mit etwas Salzsäure und bringt in den Schmelzraum der Flamme.

Die Flamme wird gefärbt durch die Salze von

K a l i u m: violett.
N a t r i u m: gelb.
B a r y u m: grün.
S t r o n t i u m: carminroth.
K a l k: gelbroth.

Es ist indessen zu beachten, dass sich diese Färbungen theilweise gegenseitig verdecken. Zur Erkennung von K a l i u m neben N a t r i u m dient das blaue Gas oder Indigoprisma (vgl. pag. 2); die Natriumflamme wird verdeckt und die Kaliumflamme wird sichtbar. — K u p f e r s a l z e, B o r s ä u r e geben gleichfalls g r ü n e Flammen.

IV.

LÖSUNG UND AUFSCHLIESSUNG.

Zum Behufe der Prüfung auf nassem Wege müssen die festen Körper in Lösung gebracht werden. Die Art der Lösung ist verschieden nach der Natur der Körper; es sind in dieser Rücksicht zu unterscheiden folgende 5 Gruppen:

1) Oxyde und Salze (im Allgemeinen).
2) Metalle und Legirungen.
3) Sulfide (der schweren Metalle).
4) Cyanide (der schweren Metalle).
5) Silicate.

Man kann andrerseits unterscheiden zwischen Lösung und Aufschliessung. Manche Salze etc. lassen sich nicht durch Behandlung mit Wasser und Säuren direct in Lösung bringen; es muss bei ihnen durch eine vorhergehende Operation z. B. die Säure von der Base getrennt werden, so im Baryumsulfat die Schwefelsäure vom Baryt durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium. Man erhält durch diese vorhergehende Aufschliessung neue Verbindungen, die in Wasser oder Säuren löslich sind.

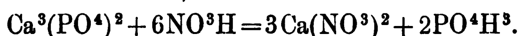
Erhält man von Gemengen verschiedene Lösungen, z. B. eine in Wasser und eine Salzsäure, oder eine in Salzsäure und eine in Salpetersäure, so ist es rathsam jede dieser Lösungen für sich durchzuprüfen, da zwei einfache Analysen rascher gemacht werden, als eine complicirte, und da die verschiedenen Lösungen sich häufig gegenseitig wieder ausfällen. Auch erhält man so einen etwas tieferen Einblick in die Natur des untersuchten Gemenges.

I. Lösung der Oxyde und Salze.

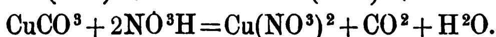
a) Eine Probe der zu lösenden Substanz erhitze man in einem Reagensröhrchen zunächst mit Wasser. Löst sie sich, so bringe man einen grösseren Theil der Substanz in Lösung und prüfe die Lösung auf Basen und Säuren. — Bleibt ein Theil ungelöst, so filtrire man davon ab und verdampfe vorsichtig bis eben zur Trockne, um zu sehen, ob nicht wenigstens ein Theil sich gelöst hat. — Salze, die nur in heissem Wasser löslich sind und beim Erkalten sich wieder abscheiden würden, müssen aufgeschlossen werden.

b) Körper, die in Wasser unlöslich sind, prüfe man weiter auf ihre Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure. Man nehme nicht zuviel Salpetersäure, da viele Nitrate zwar in Wasser, aber nicht im Ueberschusse starker Säure löslich sind.

Beim Lösen der Oxyde entstehen hiebei die Nitrate, beim Lösen der Salze entsteht das Nitrat der Basis neben der freien Säure, z. B.



$$Ca^3(PO^4)^2 + 6NO^3H = 3Ca(NO^3)^2 + 2PO^4H^3.$$



$$CuCO^3 + 2NO^3H = Cu(NO^3)^2 + CO^2 + H^2O.$$

Flüchtige Säuren werden sich deshalb hier bemerkbar machen:

Kohlensäure: braust auf; geruchlos; trübt Barytwasser. vgl. pag. 37.

Cyanwasserstoff: Geruch nach bitteren Mandeln: gibt mit Schwefelammonium Rhodanammonium. vgl. pag. 45.

Schwefelwasserstoff: am Geruch zu erkennen; schwärzt Bleipapier. vgl. pag. 47.

Schweflige Säure: Geruch nach brennendem Schwefel; bläut Papierstreifen, die mit Stärke und jods. Kalium getränkt sind; vgl. pag. 32.

Ferner unter Umständen Jod, Brom, Chlor.

Beim Lösen mit Salpetersäure können sich schwer lösliche Säuren abscheiden: Borsäure, krystallinisch, in heissem Wasser leicht löslich; Kieselsäure, gallertartig.

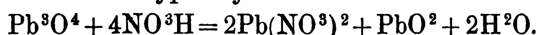
Das Auftreten rother Dämpfe von Untersalpetersäure rührt von Oxydationsvorgängen her, wenn z. B. Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxydverbindungen übergeführt werden:



$$2FeCO^3 + 8NO^3H = Fe^2(NO^3)^6 + 2NO^2 + 4H^2O + 2CO^2.$$

Diese Oxydationen können die Resultate der Analyse beeinträchtigen, besonders bei Quecksilberverbindungen. Es wäre dann nachträglich nicht mehr zu constatiren, ob ursprünglich Oxydul- oder Oxydsalze vorlagen. Sind daher Quecksilbersalze nicht in Wasser oder mässig warmer, verdünnter Salpetersäure löslich, so schliesse man sie mit Natronlauge auf (vgl. d.) — Arsenverbindungen löse man womöglich immer in Chlorwasserstoffsäure, um nicht unnöthigerweise arsenige Säure in Arsensäure überzuführen.

Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure zerfällt die Mennige in salpeters. Blei, das sich löst, und in unlöslich braunes Hyperoxyd:



$$Pb^3O^4 + 4NO^3H = 2Pb(NO^3)^2 + PbO^2 + 2H^2O.$$

Letzteres ist mit conc. HCl in Chlorid überzuführen.

c) Diejenigen Körper, die in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind, behandle man mit conc. Chlorwasserstoffsäure.

Entwickelt sich beim Lösen Chlorgas, so sind Hyperoxyde und ähnliche Verbindungen, z. B. Chromsäure, Mangansuperoxyd, Uebermangansäure, zugegen:



$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O.$$



$$2CrO^3 + 12HCl = Cr^2Cl^6 + Cl^6 + 6H^2O.$$

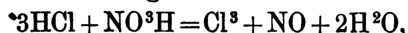


$$Mn^2O^7 + 14HCl = 2MnCl^2 + Cl^{10} + 7H^2O.$$

Bleihyperoxyd liefert hiebei Chlorblei, das sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Man untersucht es am besten getrennt.

d) Manche Verbindungen, die sich in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure nicht lösen, lösen sich in Königswasser.

Beim Lösen in Königswasser entsteht zuerst Chlor, nach



$$3HCl + NO^3H = Cl^3 + NO + 2H^2O,$$

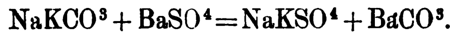
und dieses bewirkt dann die Lösung. — Man mische etwa 2 Vol. conc. HCl mit 1 Vol. conc. NO^3H; die Einwirkung erfolgt beim Erwärmen. — Selbstverständlich ist mit dem Lösen in Königswasser Oxydation verbunden, wenn solche möglich, was stets, z. B. bei Queksilberverbindungen, zu berücksichtigen ist.

e) Viele Verbindungen, die weder von Wasser, noch von Säuren gelöst werden, werden durch Kochen oder Schmelzen mit Alkalicarbonaten aufgeschlossen, d. h. in lösliche Verbindungen übergeführt. Hieher gehören z. B. die Sulfate des Bleis und der alkalischen Erden, Chlorblei, Jodblei, Zinnoxyd u. s. w.

Von den Sulfaten wird Bleisulfat leicht durch Kochen mit einer Lösung von kohlens. Natrium zerlegt, ebenso Calciumsulfat und wenn auch schwieriger gefälltes Strontiumsulfat; Baryumsulfat, auch das gefällte wird nur äusserst unvollständig durch Kochen mit Sodalösung zerlegt. Dagegen werden sie (auch die natürlich vorkommenden Mineralien) leicht beim Schmelzen mit 4—6 fachen Mengen kohlens. Natronkali's [1]) zerlegt. — Bei diesen Zersetzungen entsteht z. B. aus $BaSO^4$ und

1) Das Doppelsalz $NaKCO^3$ schmilzt leichter als das Natrium- oder Kaliumsalz allein. — Das Schmelzen ist im Platintiegel vorzunehmen, da Porzellan von den Alkalicarbonaten zerlegt wird.

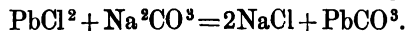
$NaKCO^3$ in Wasser lösliches $NaKSO^4$ und in Säuren lösliches $BaCO^3$:



$$NaKCO^3 + BaSO^4 = NaKSO^4 + BaCO^3.$$

Man zieht daher die Schmelze *vollständig* mit heissem Wasser aus und löst dann den Rückstand in Salzsäure oder Salpetersäure. — In der wässerigen Lösung ist die Säure, in der sauren die Base zu suchen.

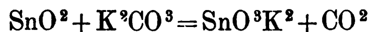
Chlorblei, *Jodblei* etc. werden schon beim Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat in *Chlor-* (resp. *Jod-*)*Natrium* und *Bleicarbonat* zerlegt:



$$PbCl^2 + Na^2CO^3 = 2NaCl + PbCO^3.$$

(*Bleicarbonat* ist in Natriumcarbonat etwas löslich.)

Zinnoxyd (*Zinnstein*) wird durch Schmelzen mit kohlens. Alkali in *zinns. Alkali* übergeführt, das dann in Wasser und Salzsäure löslich ist:



$$SnO^2 + K^2CO^3 = SnO^3K^2 + CO^2$$



$$SnO^3K^2 + 6HCl = SnCl^4 + 2KCl + 3H^2O.$$

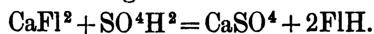
Manche Körper werden von kohlens. Alkalien nicht verändert, lassen sich aber nicht durch Kochen mit ätzenden Alkalien aufschliessen, z. B. *Quecksilber-* und *Silberverbindungen*. Es entsteht das betreffende Oxyd während die Säure als Alkalisalz in Lösung geht; das Oxyd wird nachher in Salpetersäure gelöst.



$$Hg^2Cl^2 + 2NaOH = Hg^2O + 2NaCl + H^2O.$$

Bei Queksilberverbindungen wende man *kalte*, *verdünnte* Salpetersäure an, um Oxydation des Oxyduls zu Oxydsalz zu vermeiden. (HgJ^2, das sich in dem kohlens. Alkali, bez. dem entstandenen Alkalijodid wieder theilweise lösen würde, bringe man mit Königswasser in Lösung.)

f) *Fluorverbindungen*, z. B. *Flussspath*, zerlegt man durch gelindes Erwärmen mit *conc. Schwefelsäure* im Platintiegel.



$$CaFl^2 + SO^4H^2 = CaSO^4 + 2FlH.$$

Die Flusssäure wird durch die Glasätzung erkannt (vgl. pag. 36), die zurückbleibenden Sulfate werden in Salzsäure gelöst oder, wenn nöthig, noch mit kohlens. Natrium aufgeschlossen.

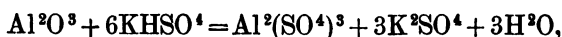
Fluorhaltige Silicate liefern hiebei Siliciumfluorid. Leitet man deshalb die entweichenden Gase durch eine feuchte Glasröhre, so entsteht neben Kieselfluorwasserstoff Kieselsäure:



$$3SiFl^4 + 3H^2O = 2SiFl^6H^2 + SiO^3H^2.$$

Die Kieselsäure gibt sich entweder direct oder nach dem Trocknen der Röhre als weisser Ueberzug oder Anflug zu erkennen (vgl. pag. 3).

g) Chromoxyd, Chromeisenstein, Thonerde, Eisenoxyd werden am besten durch Schmelzen mit der 10fachen Menge sauren schwefels. Kaliums aufgeschlossen. Es entstehen dabei, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, die neutralen Sulfate, neben basischen Salzen:



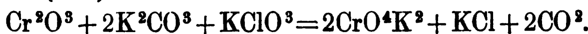
$$Al^2O^3 + 6KHSO^4 = Al^2(SO^4)^3 + 3K^2SO^4 + 3H^2O,$$

welche nach dem Erkalten durch Wasser und Salzsäure in Lösung gebracht werden.

Chromeisenstein wird am besten so aufgeschlossen, dass man dieser Schmelzung mit saurem schwefels. Kalium noch eine zweite mit chlors. Kalium und Kaliumcarbonat folgen lässt, behufs Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure.



$$Cr^2(SO^4)^3 + 3K^2CO^3 = Cr^2O^3 + 3K^2SO^4 + 3CO^2.$$



$$Cr^2O^3 + 2K^2CO^3 + KClO^3 = 2CrO^4K^2 + KCl + 2CO^2.$$

Die Schmelze gibt an Wasser chroms. Kalium ab; der Rückstand, aus Eisenoxyd (mit etwas Chromoxyd) bestehend, wird in Salzsäure aufgenommen.

h) Kohle (auch Graphit), Schwefel sind an ihrem Verhalten beim Erhitzen zu erkennen.

II. Lösung der Metalle und Legirungen.

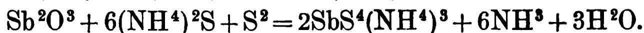
Metalle und Legirungen behandelt man mit conc. Salpetersäure in der Wärme, und zwar erwärmt man solange, als bei neuem Zusatz von Salpetersäure noch rothe Dämpfe auftreten. Man verdampft dann auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure (welche die Lösung der Nitrate in Wasser beeinträchtigen würde) und nimmt in Wasser und etwas NO^3H auf. Es gehen die meisten Metalle als Nitrate in Lösung, während Gold, Platin etc. als solche, Zinn und Antimon als Oxyde oder Hydroxyde zurückbleiben.


$$Pb + 4NO^3H = Pb(NO^3)^2 + 2NO^2 + 2H^2O.$$

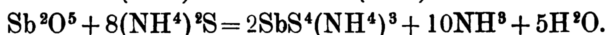

$$Sn + 4NO^3H = Sn(OH)^4 + 4NO^2.$$

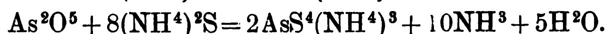
Wenn Zinn oder Antimon vorhanden, kann sich im Rückstande auch Arsen als arsens. Salz finden. Der Rückstand wird, nach sorgfältigster Auswaschung, mit gelbem Schwefelammonium digerirt, wobei Sn, Sb und As als Sulfosalze in Lösung gehen:


$$Sn(OH)^4 + 3(NH^4)^2S = SnS^3(NH^4)^2 + 4NH^3 + 4H^2O.$$

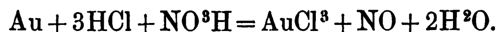

$$Sb^2O^3 + 6(NH^4)^2S + S^2 = 2SbS^4(NH^4)^3 + 6NH^3 + 3H^2O.$$

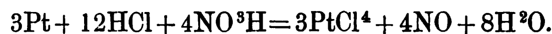

$$Sb^2O^4 + 7(NH^4)^2S + S = 2SbS^4(NH^4)^3 + 8NH^3 + 4H^2O.$$


$$Sb^2O^5 + 8(NH^4)^2S = 2SbS^4(NH^4)^3 + 10NH^3 + 5H^2O.$$


$$As^2O^5 + 8(NH^4)^2S = 2AsS^4(NH^4)^3 + 10NH^3 + 5H^2O.$$

Ein eventuell bleibender Rückstand wäre zuerst nochmals auf sein Verhalten zu Salpetersäure zu prüfen; würde er sich nicht lösen, so wäre er mit Königswasser zu behandeln, das Gold und Platin als Chloride in Lösung bringen würde.


$$Au + 3HCl + NO^3H = AuCl^3 + NO + 2H^2O.$$


$$3Pt + 12HCl + 4NO^3H = 3PtCl^4 + 4NO + 8H^2O.$$

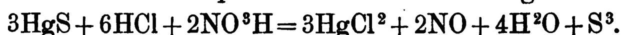
III. Sulfide der schweren Metalle.

Die Sulfide der schweren Metalle besitzen gewöhnlich Metallglanz; sie werden, wie die Metalle mit *conc. Salpetersäure* behandelt, wobei die meisten als *Nitrate* in Lösung gehen:



$$CuS + 4NO^3H = Cu(NO^3)^2 + S + 2NO^2 + 2H^2O.$$

Das Verfahren ist wie bei II. Der unlösliche Rückstand kann hier ausser den Oxyden von Sn, Sb, As noch enthalten $PbSO^4$, $BiONO^3$ (bei Behandlung der Nitrate mit Wasser gebildet) und HgS. Man behandelt zuerst mit *gelbem Schwefelammonium*, wobei wieder Sn, Sb und As in Lösung gehen. Einem eventuell bleibenden Rückstande entzieht man durch *Salpetersäure* Bi und Pb, die sich hier wieder als Sulfide finden würden und löst dann das *Schwefelquecksilber* mit *Königswasser*:



$$3HgS + 6HCl + 2NO^3H = 3HgCl^2 + 2NO + 4H^2O + S^3.$$

Hier könnte endlich noch *kieselsäurehaltige Gangart* zurückbleiben, die nach V. zu untersuchen wäre.

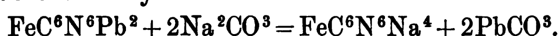
Die *Sulfide* geben sich leicht durch ihr Aussehen, sowie ihr Verhalten in der Vorprüfung zu erkennen.

IV. Cyanide.

Die in Wasser unlöslichen einfachen *Cyanide* lassen sich alle durch Kochen mit *conc. Salzsäure* in *Chloride* und *Cyanwasserstoff* zerlegen. — *Cyansilber* und *Cyanquecksilber*, in dem das Cyan nach den gewöhnlichen Methoden nicht nachzuweisen ist, lassen sich durch ihr Verhalten beim Erhitzen, Zerfall in *Metall* und *Cyan* leicht erkennen. Nimmt man das Erhitzen in einem engen Röhrchen vor, so kann das entweichende Cyangas angezündet werden, es brennt mit *pfirsichrother* Flamme. Das Gas ist auch am Geruch zu erkennen. — Zur Zer-

legung des *Cyanquecksilbers* kann man auch in Wasser lösen und Schwefelwasserstoff einleiten: es fällt Quecksilbersulfid und Blausäure geht in Lösung.

Die unlöslichen *Ferro- und Ferridcyanverbindungen* werden durch Kochen mit *kohlens. Natrium* oder *Natronlauge* aufgeschlossen. Es entsteht einerseits *Ferro-*, resp. *Ferridcyannatrium*, andrerseits *Carbonat* oder *Oxyd*:



$$FeC^6N^6Pb^2 + 2Na^2CO^3 = FeC^6N^6Na^4 + 2PbCO^3.$$



$$FeC^6N^6Cu^2 + 4NaOH = FeC^6N^6Na^4 + 2CuO + 2H^2O.$$

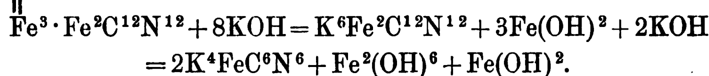
Die wässrige Lösung wird abfiltrirt und auf die Säure geprüft, die Carbonate oder Oxyde werden in verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Beim Aufschliessen mit NaOH können Blei, Zink, Aluminium, auch As, Sb und Sn in Lösung gehen. Man prüfe gegebenen Falles einen Theil der alkalischen Lösung durch Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff auf Pb, Zn und Al; beim Ansäuern des Filtrates (von den Sulfiden) oder der klar gebliebenen Lösung würden sich dann Sn, Sb und As ebenfalls als Sulfide abscheiden lassen.)

Bei Aufschliessung der *Ferridcyanmetalle* mittels NaOH, erhält man *Ferridcyannatrium*, wenn das entstehende Metalloxyd nicht weiter oxydirbar ist:



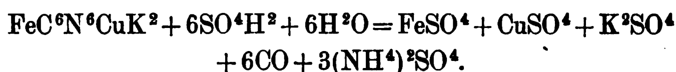
$$Cu^3Fe^2C^{12}N^{12} + 6NaOH = Na^6Fe^2C^{12}N^{12} + 3CuO + 3H^2O.$$

Kann dagegen das ausgeschiedene Oxyd höher oxydirt werden, so geschieht dies unter *Reduction* des *Ferridcyannatriums* zu *Ferrocyannatrium*:



$$\overset{II}{Fe^3} \cdot Fe^2C^{12}N^{12} + 8KOH = K^6Fe^2C^{12}N^{12} + 3Fe(OH)^2 + 2KOH$$
$$= 2K^4FeC^6N^6 + Fe^2(OH)^6 + Fe(OH)^2.$$

Soll in den unlöslichen Ferro- und Ferridcyansäuren *Alkali* nachgewiesen werden, so zerlegt man durch Erhitzen mit *conc. Schwefelsäure* in *Sulfate*, *Kohlenoxyd* und *Ammoniumsulfat*:

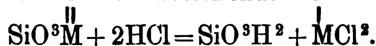


$$FeC^6N^6CuK^2 + 6SO^4H^2 + 6H^2O = FeSO^4 + CuSO^4 + K^2SO^4 + 6CO + 3(NH^4)^2SO^4.$$

V. Silicate.

Alle Silicate müssen zunächst auf das feinste pulverisirt werden.

a) Die in Wasser löslichen oder durch Säuren zerlegbaren Silicate werden am besten durch Kochen mit conc. Salzsäure aufgeschlossen. Es entstehen dabei neben Kieselsäure die betreffenden Chloride:



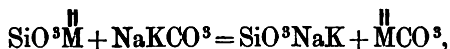
$$SiO^3\overset{II}{M} + 2HCl = SiO^3H^2 + \overset{I}{M}Cl^2.$$

Man kocht so lange, bis völlige Zersetzung erfolgt ist, und bis man beim Umrühren mit einem Glasstabe kein Knirschen mehr bemerkt. Man dampft dann zur Ueberführung der löslichen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Staubtrockne ab (vgl. pag. 38). Der Rückstand wird zunächst mit etwas conc. Salzsäure befeuchtet, um etwa durch Säureabspaltung entstandene basische Chloride (von Fe, Al, Mg u. s. w.) wieder in die neutralen Chloride überzuführen, d. h. löslich zu mache und zieht schliesslich die Chloride der Basen mit Wass und verdünnter Salzsäure aus.

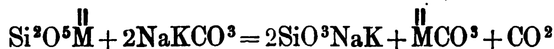
b) Die durch Säuren nicht zerlegbaren Silicat müssen entweder durch Schmelzen mit kohlens. Alkalien oder durch Behandlung mit Flusssäure aufgeschlossen werden. Um zu entscheiden, welche Methode anzuwenden sei, prüft man zunächst, ob das Silicat Alkalien enthält oder nicht. Man bringt zu dem Behufe am Platindraht eine Kleinigkeit des Pulvers, mit Salzsäure befeuchtet, in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners und beobachtet, ob die Flamme gefärbt erscheint. Sind keine Alkalien vorhanden, so lässt sich die Methode der Aufschliessung mit

kohlens. Alkali anwenden; sind dagegen Alkalien vorhanden, so muss, zur Prüfung auf dieselben, mit Flusssäure zerlegt werden.

c) Beabsichtigt man mit kohlens. Alkalien (am besten mit kohlens. Natrium-Kalium) aufzuschliessen, so bringt man in den Platintiegel das innige Gemenge von 1 Theil fein zerriebener Substanz mit 6 Theilen kohlens. Natrium-Kalium und erhitzt über der Gebläslampe zum Schmelzen. Es setzt sich dabei das Silicat mit dem Alkalicarbonat in Alkalisilicat und die betreffenden Carbonate um:



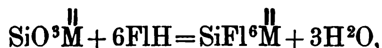
$$SiO^3\overset{II}{M} + NaKCO^3 = SiO^3NaK + \overset{II}{M}CO^3,$$



$$Si^2O^5\overset{II}{M} + 2NaKCO^3 = 2SiO^3NaK + \overset{II}{M}CO^3 + CO^2$$

u. s. w. Zerlegt man nun die Schmelze mit Salzsäure, wie oben, so hinterbleibt Kieselsäure und es gehen die Chloride der Metalle, neben NaCl und KCl, in Lösung.

d) Zur Zerlegung mittelst Flusssäure übergiesst man im Platintiegel die fein zerriebene Substanz mit reiner (besonders alkalifreier) Flusssäure, so dass beim Umrühren (mit einem Platindraht, nicht mit dem Glasstabe!) ein dünner Brei entsteht, und digerirt nun längere Zeit unter sehr gelindem Erwärmen, bis sich Alles löst. Die Silicate gehen in kieselflusssaure Salze über:

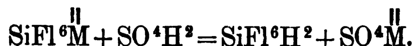


$$SiO^3\overset{II}{M} + 6FlH = SiFl^6\overset{II}{M} + 3H^2O,$$



$$Si^2O^5\overset{II}{M} + 12FlH = SiFl^6\overset{II}{M} + SiFl^6H^2 + 5H^2O$$

u. s. w. — Wenn sich Alles gelöst hat, setzt man conc. Schwefelsäure zu und erhitzt, Anfangs schwächer, schliesslich stärker zur Verjagung der überschüssigen Säure. Die Schwefelsäure führt die kieselflusssauren Salze in Sulfate über, während Kieselfluorwasserstoff entweicht:



$$SiFl^6\overset{II}{M} + SO^4H^2 = SiFl^6H^2 + SO^4\overset{II}{M}.$$

Die zurückbleibenden Sulfate werden in Wasser und etwas Salzsäure gelöst.

Hat man Silicate, die Ba, Sr oder Ca enthalten, nach dieser Methode aufgeschlossen, so ist es, besonders bei beiden ersteren, erforderlich, zum Schlusse noch das Ba-, Sr- oder Ca-sulfat durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufzuschliessen (s. pag. 67).

e) Häufig ist es, bei Gesteinsanalysen z. B., von Interesse zu erfahren, ob in denselben ausser Silicaten, die durch Säuren nicht zerlegbar sind, nicht auch zerlegbare vorhanden sind, resp. eine Trennung derselben durchzuführen. Zu diesem Behufe behandelt man das fein gepulverte Mineral zunächst mit Salzsäure, verdampft, wie oben angegeben, zur Trockne und zieht nun die Chloride, die dem zerlegbaren Silicat entsprechen, aus. Dem Rückstande, der Kieselsäure und unzerlegtes Silicat enthalten kann, entzieht man erstere durch Kochen mit kohlens. Natrium, welches die aus dem zerlegbaren Silicate frei gemachte Kieselsäure aufnimmt und sie nach dem Zersetzen mit Salzsäure, Eindampfen und Ausziehen mit Wasser als leichtes weisses Pulver hinterlässt. Bleibt nach dem Auskochen mit Soda lösung wieder ein Rückstand, so ist dieser, das unzerlegbar Silicat, nach b, c und d zu prüfen.

V.

ERMITTELUNG DER BASEN AUF NASSEM WEGE.

Liegen feste Körper zur Untersuchung vor, so werden sie, wie angegeben, in Lösung gebracht. Organische Substanzen wird man zur Prüfung auf die Basen am besten einäschern und aus der Asche die Basen mit Wasser oder Säuren aufnehmen. Die organischen Säuren etc. verhindern nämlich eine Reihe der zur Ermittelung der Basen dienenden Reactionen.

Zu untersuchende Lösungen prüft man stets auf ihre Reaction gegen Lackmus und Curcuma, ob sauer oder alkalisch? — In sauren Lösungen kann eine ganze Reihe von Körpern sich finden, auf die man in neutralen Lösungen keine Rücksicht zu nehmen hat; so ist z. B. bei sauren Lösungen auf Phosphate und Oxalate in der dritten Gruppe zu prüfen, bei neutralen dagegen nicht. — Ueber die Combinationen, die bei Prüfung alkalischer Lösungen eintreten können, vgl. 1. Gruppe.

Fällung der einzelnen Gruppen.

Zur Trennung der Basen in Gruppen wenden wir nacheinander folgende Gruppenreagentien an:

1) Chlorwasserstoff.
2) Schwefelwasserstoff.
3) Ammoniak.
4) Schwefelammonium.
5) Kohlensaures Ammonium.

Durch jedes dieser Reagentien wird eine Reihe von Basen, eine Gruppe, gefällt. — Als sechste Gruppe folgen

dann diejenigen Basen, welche durch die Gruppenreagentien nicht gefällt werden.

Seltene Elemente sind bei diesem Gange nicht berücksichtigt.

Entsteht auf Zusatz eines Fällungsmittels ein Niederschlag, so filtrire man ihn ab und wasche sorgfältig aus; zugleich überzeuge man sich aber durch Prüfung des Filtrates, ob die Fällung vollständig war, d. h. ob durch weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht.

Concentrirte Lösungen verdünne man vor der Prüfung mit Wasser. Hiebei können Trübungen eintreten, in Folge der Bildung von basischen Salzen oder Oxychloriden, namentlich des Wismuths, Antimons und Quecksilbers. Man bringe sie durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Salzsäure wieder in Lösung.

Erste Gruppe.

a) Neutrale oder saure Lösungen versetze man mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Es werden gefällt:

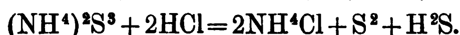
Weiss, käsig: Silber als Silberchlorür, Ag^2Cl^2.
» fein: Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür, Hg^2Cl^2.
» krystallinisch: Blei als Bleichlorid, $PbCl^2$.

Letzteres fällt nur unvollständig, da es in Wasser etwas löslich ist; es muss deshalb stets auch in der zweiten Gruppe darauf geprüft werden. — Man fälle in der Kälte: es könnte sonst Chlorblei gelöst bleiben, da es in heissem Wasser leicht löslich ist; ferner könnten, bei Gegenwart von Salpetersäure, geringe Mengen von Quecksilberoxydulsalzen übersehen werden, indem bei gleichzeitiger Anwesenheit von HCl und NO^3H Quecksilberchlorür in der Wärme in Quecksilberchlorid (löslich) übergeht. —

Man beobachte ferner, ob sich der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder löst: Wismuthlösungen geben beim Zusatz von verdünnter Salzsäure (bei Gegenwart von viel Wasser) weisse Niederschläge von Wismuthoxychlorid, $BiOCl$, in mehr Salzsäure zu $BiCl^3$ löslich. Antimonverbindungen, besonders Brechweinstein, geben mit verdünnter Salzsäure Antimonoxychlorid, $SbOCl$, im Ueberschuss der Säure zu $SbCl^3$ löslich. — Ferner können in der ersten Gruppe ausfallen: Borsäure (krystallinisch), organische Säuren, Schwefel. (Schwefel wird sich abscheiden aus unterschwefligsauren Salzen oder Polysulfiden:



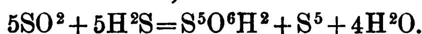
$$Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl + S + SO^2 + H^2O.$$



$$(NH^4)^2S^3 + 2HCl = 2NH^4Cl + S^2 + H^2S.$$

Im ersteren Falle wird also gleichzeitig schweflige Säure entweichen, im letztern Schwefelwassserstoff. Die Polysulfide reagiren immer alkalisch.)

Man achte ferner auf die beim Versetzen mit Salzsäure entweichenden Gase: über ihre Unterscheidung vgl. pag. 65. Schweflige Säure verjage man durch Erwärmen, da sonst beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefelabscheidung erfolgen würde (neben Bildung von Pentathionsäure):



$$5SO^2 + 5H^2S = S^5O^6H^2 + S^5 + 4H^2O.$$

Chlor, Untersalpetersäure etc. wären ebenfalls zu verjagen.

b) Alkalische Lösungen versetzt man mit Salzsäure zunächst bis zur sauren Reaction und beobachtet nun, ob Niederschläge entstehen, sowie ob Gase entweichen. Aus alkalischen Lösungen können sich abscheiden:

1) Schwefel und Schwefelmetalle unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Die Sulfide sind die Sulfosäuren: As^2S^3, As^2S^5, Sb^2S^3, Sb^2S^5, SnS^2: man prüfe sie nach dem betreffenden Abschnitte der zweiten Gruppe. (Unter Umständen könnten sich hier noch CuS, HgS und NiS finden). Das Filtrat prüfe man direct nur auf die fünfte und sechste Gruppe.

2) Cyanüre der schweren Metalle (die in Cyanalkalimetallen gelöst waren) unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. Man füge zur Lösung, in der sich der Niederschlag befindet, conc. Salzsäure und erwärme. Die Cyanüre werden dadurch in Chlorüre übergehen und sich eventuell wieder lösen; nur Chlorsilber wird ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird auf die folgenden Gruppen weiter geprüft; das Chlorsilber wäre auf seine Löslichkeit in Ammoniak zu prüfen.

3) Kieselsäure: gallertartig; durch die Phosphorsalzperle zu constatiren. Man verdampfe die Lösung sammt Niederschlag auf dem Wasserbade nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Den Rückstand zieht man mit Salzsäure und Wasser aus (vgl. pag. 72) und prüfe die Flüssigkeit weiter. Sie kann wesentlich nur Alkalien enthalten.

4) Ferner könnten vorübergehend ausfallen Bleihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Zinkhydroxyd, die sich aber leicht beim Ansäuern in Chloride verwandeln werden.

Zweite Gruppe.

In das saure Filtrat von dem Niederschlage der ersten Gruppe oder in die Flüssigkeit, in der Salzsäure keinen Niederschlag hervorgebracht hat, leitet man Schwefelwasserstoffgas, bis sie deutlich danach riecht.

Es werden gefällt:

Schwarz: Blei als Bleisulfid: PbS

Schwarz: Quecksilberoxyd als Quecksilbersulfid: HgS
» Kupfer als Kupfersulfid: CuS
Schwarzbraun: Wismuth als Wismuthsulfid: Bi^2S^3
Gelb: Cadmium als Cadmiumsulfid: CdS
» Arsenige Säure als Arsentrisulfid: As^2S^3
» Arsensäure als Arsentrisulfid: As^2S^3 (mit Schwefel)
Orangeroth: Antimonoxyd als Antimonsulfid Sb^2S^3
» Antimonsäure als Antimonpentasulfid: Sb^2S^5 (neben Sb^2S^3 u. S)
Schwarzbraun: Zinnoxydul als Zinnsulfür: SnS
Gelb: Zinnoxyd als Zinnsulfid: SnS^2.

Aus salzsäurehaltigen Lösungen fällt Blei bei unzureichendem Einleiten von H^2S zunächst roth als Sulfochlorid, Pb^2SCl^2, das dann bei weiterem Einleiten in schwarzes PbS übergeht. — In Quecksilberoxydlösungen entstehen analog zuerst weisse Niederschläge von Doppelsalzen, z. B. $Hg^3S^2Cl^2$, die bei weiterem Einleiten gelb, braun und schliesslich schwarz werden, durch Ueberführung in HgS. — Arsenige Säure wird direct gefällt, Arsensäure erst allmählich, rascher jedoch beim Erwärmen. Vgl. pag. 28.

Beim Einleiten von H^2S kann ferner Schwefel sich abscheiden. Diese Abscheidung können verursachen:

1) Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure, Untersalpetersäure etc. in Folge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel und Wasser. Auch stark salpetersäurehaltige, sowie Königswasserlösungen scheiden selbstverständlich Schwefel ab. — Man verjage durch Eindampfen die Hauptmasse der Säu-

ren etc., verdünne mit Wasser und wiederhole das Einleiten von H^2S.

2) Schweflige Säure: (vgl. pag. 77).

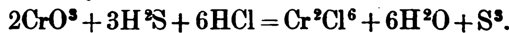
3) Eisenoxydsalze in Folge der Reduction zu Eisenoxydulsalzen:



$$Fe^2Cl^6 + H^2S = 2FeCl^2 + 2ClH + S.$$

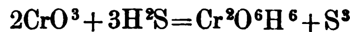
Die Lösung wird hiebei entfärbt.

4) Chromsäure und chroms. Salze: Reduction zu Chromoxydsalz:



$$2CrO^3 + 3H^2S + 6HCl = Cr^2Cl^6 + 6H^2O + S^3.$$

Die gelbe Farbe der Lösung geht in Grün über. Man zerstöre durch wiederholtes Einleiten unter erneuertem Salzsäurezusatz die Chromsäure völlig. Bei ungenügendem Säurezusatz entsteht ein Niederschlag, entweder: Chromhydroxyd, grün:



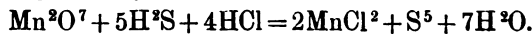
$$2CrO^3 + 3H^2S = Cr^2O^6H^6 + S^3$$

oder chroms. Chromoxyd (Chromdioxyd), braun:



$$3CrO^3 + 3H^2S = Cr^3O^6 + S^3 + 3H^2O.$$

5) Uebermangansäure und Salze: Reduction zu Manganoxydulsalz:



$$Mn^2O^7 + 5H^2S + 4HCl = 2MnCl^2 + S^5 + 7H^2O.$$

Die intensiv rothe Lösung wird entfärbt. Verfahren wie bei 4.

Dritte Gruppe.

Aus dem Filtrate von der 2ten Gruppe oder der nicht gefällten Lösung verjagt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff, oxydirt dann durch Erwärmen mit Salpetersäure, versetzt mit Chlorammonium, dann mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss und erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht.

Es werden gefällt:

Rothbraun: Eisen als Eisenhydroxyd, $Fe^2(OH)^6$

Schmutziggrün: Chrom als Chromhydroxyd, $Cr^2(OH)^6$
Weiss: Aluminium als Aluminiumhydroxyd, $Al^2(OH)^6$
Weiss: Phosphors. Eisenoxyd, $Fe^2(PO^4)^2$
» Phosphors. Thonerde, $Al^2(PO^4)^2$
» Phosphors. Calcium, Strontium, Baryum $\{Ca^3(PO^4)^2$ u. s. f. CaC^2O^4 u. s. f.
» Phosphors. Magnium-Ammonium, PO^4MgNH^4.

Ferner wird bei Gegenwart von Eisen etwas Mangan als Hydroxydul (MnO^2H^2) gefällt.

Der Schwefelwasserstoff muss verjagt werden, damit nicht bei Zusatz von NH^3 Schwefelammonium entstehe, wodurch gleichzeitig die 4te Gruppe gefällt würde. — Durch die Salpetersäure werden Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze übergeführt; die Oxydulsalze werden bei Gegenwart von NH^4Cl nicht oder nur unvollständig gefällt. Hat man nicht genug oxydirt, so erhält man bei Gegenwart von Eisen einen grünlichen Niederschlag, der an der Luft allmälich schwarz und schliesslich rothbraun wird (durch Oxydation). — Chlorammonium wird zugesetzt, um die Fällung von Mangan und Magnium zu verhindern. (Vgl. pag. 13 u. 6.) — Man nehme ziemlich viel, doch nicht gar zu viel, da sonst die Fällung der fünften Gruppe unnöthig erschwert wird. — Es ist nöthig nach Zusatz des Ammoniaks zu kochen, um die Fällung von Al und Cr vollständig zu machen (vgl. pag. 7 u. 8). Es entweicht das überschüssige NH^3.

Vierte Gruppe.

Das Filtrat der dritten Gruppe oder die Chlorammonium und Ammoniak enthaltende Flüssigkeit versetzt man farblosem oder schwach gelbem Schwefelammonium.

Es werden niedergeschlagen:

Fleischfarben: Mangan als Mangansulfür, MnS.
Weiss: Zink als Zinksulfid, ZnS.
Schwarz: Nickel als Nickelsulfür, NiS.
» Kobalt als Kobaltsulfür, CoS.

Schwefelnickel ist in überschüssigem, gelbem Schwefelammonium etwas löslich (mit brauner Farbe). Beim Kochen der Lösung, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, scheidet sich das Schwefelnickel vollständig ab. — Durch Schwefelammonium könnte auch etwas Eisen als Sulfür, Fes, gefällt werden, falls es durch organische Substanz in Lösung gehalten worden wäre.

Fünfte Gruppe.

Zum Filtrat der 4ten Gruppe oder zu der Flüssigkeit, die durch $(NH^4)^2S$ nicht gefällt wurde, fügt man kohlens. Ammonium und kocht, so lange Kohlensäure entweicht.

Es fallen:

Weiss: Baryum als kohlens. Baryum, $BaCO^3$.
» Strontium als kohlens. Strontium, $SrCO^3$.
» Calcium als kohlens. Calcium, $CaCO^3$.

Bei Zusatz des käuflichen kohlens. Ammoniums, $CO^3(NH^4)^2 \cdot 2(CO^3NH^4H)$ entstehen in Wasser lösliche saure Carbonate, z. B. $Ca(CO^3H)^2$, die beim Kochen unter Abspaltung von CO^2 und H^2O in die neutralen, unlöslichen Carbonate übergehen:



$$Ca(CO^3H)^2 = CaCO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Es ist zu beachten, dass die Carbonate in viel Chlorammonium beim langen Kochen löslich sind:



$$CaCO^3 + 2NH^4Cl = CaCl^2 + 2NH^3 + CO^2 + H^2O.$$

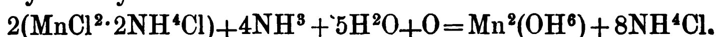
Sechste Gruppe.

Hier finden sich noch M Kaliu

Natrium. — Ausserdem ist noch die ursprüngliche Substanz auf Ammoniak zu prüfen.

(Es könnten hier sich finden: Ferro- und Ferridcyanalkalien, Kobaltidcyankalien etc. aus denen Fe und Co durch die gewöhnlichen Reagentien nicht gefällt werden, ferner könnte noch Thonerde durch organische Substanzen in Lösung geblieben sein.)

Die so erhaltenen Gruppenfällungen werden nun jede für sich weiter geprüft. — Niederschläge der 2ten und 4ten Gruppe untersuche man sofort, da sie sich an der Luft rasch oxydiren. — Niederschläge der 3ten Gruppe filtrire man rasch ab, um möglichst die Mitfällung von Manganhydroxyd zu verhindern. Denn



$$2(MnCl^2 \cdot 2NH^4Cl) + 4NH^3 + 5H^2O + O = Mn^2(OH^6) + 8NH^4Cl.$$

Entsteht in der 3ten Gruppe kein Niederschlag, so gebe man rasch das Schwefelammonium zu, um diese Abscheidung von Manganhydroxyd zu verhindern.

Hat man in der zweiten Gruppe Arsen oder Zinn gefunden, so reservire man einen Theil des Filtrats zur Prüfung auf Säuren und verwende nur den andern zur weitern Untersuchung auf Basen.

Trennung der ersten Gruppe.

Der Niederschlag durch Salzsäure wird nach dem Auswaschen auf dem Filter mit heissem Wasser behandelt: etwa vorhandenes Chlorblei geht in Lösung und kann darin nach dem Filtriren durch Schwefelsäure nachgewiesen werden (weisser Niederschlag von $PbSO^4$). — Auf dem Filter würden zurückbleiben Chlorsilber und Quecksilberchlorür, als in Wasser unlöslich. Man übergiesst den etwaigen Rückstand auf dem Filter mit Ammoniak: ksilberchlorür wird schwarz gefärbt (Bil-

dung von Quecksilberamidochlorür, Dimercurammonchlorid NH^2Hg^2Cl), während Chlorsilber als Argentammoniumchlorid, $(NH^3)^2Ag^2Cl^2$, in Lösung geht. Man prüft daher das ammoniakalische Filtrat durch Zusatz von Salpetersäure (bis zur sauren Reaction), ob Chlorsilber (weiss) gefällt wird.

(Will man neben Quecksilberchlorür geringe Mengen von Chlorsilber mit Sicherheit nachweisen, so erhitze man das trockne Gemenge der Chloride in einem Glühröhrchen; Quecksilberchlorür wird sich verflüchtigen, während Chlorsilber als hornartige, geschmolzene Masse zurückbleibt, die vor dem Löthrohr auf Kohle weiter zu prüfen ist.

Trennung der zweiten Gruppe.

Die Sulfide der zweiten Gruppe besitzen, analog den entsprechenden Oxyden, theils basischen, theils sauren Charakter, werden sich also einerseits nicht mit Schwefelammonium umsetzen, andrerseits sich zu Sulfosalzen lösen. Es sind

Unlöslich:	Löslich.
Bleisulfid.	Arsentrisulfid.
Quecksilbersulfid.	Antimontrisulfid.
Kupfersulfid.	Antimonpentasulfid.
Wismuthsulfid.	Zinnsulfür.
Cadmiumsulfid.	Zinnsulfid.

Kupfersulfid ist in gelbem Schwefelammonium etwas löslich, dagegen unlöslich in Na^2S und K^2S; Quecksilbersulfid ist in Schwefelammonium unlöslich, dagegen etwas löslich in (alkalihaltigem) Schwefelnatrium und Schwefelkalium. Zinnsulfür ist in farblosem (Einfach-)Schwefelammonium unlöslich, dagegen leicht löslich in gelbem

fach-)Schwefelammonium. (Vgl. darüber, sowie über die entstehenden Sulfosalze die früheren Abschnitte.)

Um nun zunächst zu unterscheiden, ob Sulfide von beiden Arten oder nur von einer vorliegen, prüfe man einen kleinen Theil des Niederschlags auf sein Verhalten zu Schwefelammonium. Man übergiesse in einem Reagenscylinder mit etwas NH^3 und gelbem Schwefelammonium, erwärme gelinde, filtrire dann von einem etwa bleibenden Rückstande ab und prüfe das Filtrat durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure, ob sich ein Sulfosalz in Lösung befindet, d. h. ob ein (gefärbter) Niederschlag von Sulfid entsteht.

Hat sich gar nichts gelöst, erfolgt also auf Zusatz von HCl nur weisse, milchige Abscheidung von Schwefel aus dem Ammoniumsupersulfid, so sind nur basische Sulfide vorhanden; man behandelt den Rest des Niederschlags direct nach A.

Hat sich Alles gelöst, so sind nur Sulfide der zweiten Abtheilung vorhanden; man prüft den Rest direct nach B.

Ist ein Theil ungelöst geblieben, der andere Theil dagegen gelöst worden, so trennt man den ganzen Rest des Niederschlags mit Schwefelammonium und prüft den unlöslichen Rückstand nach A, die Lösung dagegen nach B.

A. Weitere Trennung der basischen Sulfide. Man übergiesst das gut ausgewaschene Gemenge der Sulfide in einem Schälchen mit verdünnter Salpetersäure und kocht, bis keine Aenderung mehr erfolgt. Es gehen Blei, Wismuth, Kupfer und Cadmium in Lösung, Quecksilbersulfid bleibt als schweres, schwarzes Pulver ungelöst. — Das Quecksilbersulfid wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Königswasser gelöst (als $HgCl^2$). Diese Lösung gibt, nach dem Verdunsten der über-[illegible]igen Säure, mit Zinnchlorürlösung einen weis-[illegible] [illegible]rschlag, Hg^2Cl^2 oder Hg.

(Hat sich Alles gelöst, mit Ausnahme von leichtem, obenauf schwimmendem Schwefel, so war Quecksilber nicht vorhanden. Beim Quecksilbersulfid könnte sich weisses $PbSO^4$ finden, vgl. pag. 16, ebenso weisses $Hg^3S^2(NO^3)^2$, vgl. pag. 19.)

Zur weiteren Trennung versetzt man die salpetersaure Lösung zunächst (nach etwaigem Abdampfen von überschüssiger Säure) mit verdünnter Schwefelsäure: Blei wird als weisses Sulfat, $PbSO^4$ gefällt. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag von Wismuthhydroxyd, BiO_OH, im Ueberschuss unlöslich. Man löse ihn jedenfalls nach dem Abfiltriren in verdünnter Salzsäure und prüfe, ob durch Zusatz von viel Wasser die Abscheidung von weissem Wismuthoxychlorid erfolgt. Nur dann ist die Gegenwart von Wismuth wirklich erwiesen. — Kupfer und Cadmium werden durch Ammoniak zunächst ebenfalls gefällt, lösen sich aber im Ueberschusse wieder auf. Ist die Lösung blau gefärbt, so ist Kupfer zugegen. Zur Prüfung auf Cadmium entfärbt man dann mit Cyankaliumlösung und leitet Schwefelwasserstoff ein: ein gelber Niederschlag (CdS), zeigt Cadmium an. Ist die ammoniakalische Lösung farblos, so prüfe man direct durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, ob gelbes Schwefelcadmium ausfällt.

(Bleisulfat ist in conc. NO^3H, ebenso auch in Ammonsalzen löslich, könnte also bei Anwesenheit von zuviel Salpetersäure oder in Folge mangelhafter Entfernung des Schwefelammoniums (vor dem Lösen in NO^3H) übersehen werden und dann die Prüfung auf die andern Körper beeinträchtigen. — An Stelle von Wismuthhydroxyd könnten, bei mangelhafter Auswaschung des ursprünglichen H^2S-Niederschlages, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd etc. ausfallen. Ebenso könnte hier $Pb(OH)^2$ ausfallen, s. o.)

B. Weitere Trennung der sauren Sulfide.

— Die Schwefelammoniumlösung enthält die Sulfosalze $AsS^4(NH^4)^3$, $SbS^4(NH^4)^3$, $SnS^3(NH^4)^2$ und gibt auf Zusatz von HCl einen gelben oder orangerothen, flockigen Niederschlag von As^2S^5, Sb^2S^5, SnS^2. (Auch ursprünglich vorhandenes schwarzes SnS wird hier als gelbes SnS^2 ausfallen, vgl. pag. 24.) Die Trennung dieser drei Sulfide kann in zweierlei Weise erfolgen, mit HCl oder $(NH^4)^2CO^3$. Letztere Trennungsweise ist vorzuziehen, wenn auf Grund der Vorprüfung der Gegenwart von viel Arsen zu vermuthen.

1) Trennung mit Salzsäure. Man übergiesst die durch Abpressen zwischen Papier möglichst getrockneten Sulfide mit conc. Salzsäure und erwärmt: Antimon und Zinn gehen als Chlorverbindungen in Lösungen, während Arsensulfid und Schwefel ungelöst bleiben. (Auch Schwefelkupfer würde sich in HCl lösen; man prüfe gegebenen Falls mit Ammoniak, ob Blaufärbung der Lösung erfolgt.)

Von der salzsauren Lösung bringt man, zur Prüfung auf Antimon, zunächst einige Tropfen auf ein Platinblech und berührt letzteres in der Flüssigkeit mit etwas Zink. Es entsteht, falls Sb zugegen, ein schwarzer, am Platin haftender Fleck von Antimon. — Zur Prüfung auf Zinn, das in der Lösung als Zinnchlorid enthalten ist, versetzt man den Rest der salzsauren Lösung mit metallischem Zink; es fallen Zinn und Antimon als Metallschwamm aus. Nach Beendigung der Fällung giesst man die überstehende Chlorzinklösung ab und behandelt das zurückbleibende Metallpulver mit mässig concentrirter Salzsäure: diese nimmt nur das Zinn, und zwar nur als Zinnchlorür, auf, während Antimon ungelöst zurückbleibt. Die so erhaltene Lösung von Zinnchlorür gibt mit Quecksilberchloridlösung einen

Niederschlag von weissem Quecksilberchlorür oder grauem Quecksilber vergl. pag. 25.

Beim Lösen in Salzsäure bleibt Arsensulfid (neben Schwefel) zurück. Zum Nachweis des Arsens wird As^2S^5 in warmer conc. Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit, welche Arsensäure enthält, befreit man durch Abdampfen von der überschüssigen Salpetersäure und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung prüfe man, ob durch Salmiak, Ammoniak und schwefels. Magnesia krystallinisches Magnium-Ammoniumarseniat $AsO^4MgNH^4 \cdot 6H^2O$, gefällt wird. — Der Niederschlag ist stets krystallinisch; in sehr verdünnten Lösungen entsteht er erst nach einiger Zeit.

2) Trennung durch kohlens. Ammon. Wenn man viel As^2S^5 im Niederschlage vermuthet, so digerirt man nach gutem Auswaschen mit einer conc. Lösung von kohlens. Ammon. Arsensulfid geht dabei in Lösung (vgl. pag. 27), während Sb^2S^5 und SnS^2 eventuell ungelöst zurück bleiben und nach dem Auswaschen in Salzsäure zu lösen und nach 1. zu trennen sind. — Die Lösung des Arsens in kohlens. Ammon verdampfe man auf dem Wasserbade, oxydire den Rückstand mit conc. Salpetersäure zu Arsensäure und weist diese wie oben nach.

(Bezüglich des Nachweises der verschiedenen Oxydationsstufen von As, Sb und Sn sind die betr. Abschnitte über die Reactionen zu vergleichen.)

Trennung der dritten Gruppe.

Es ist zunächst daran zu erinnern, dass auf Phosphate und Oxalate hier nur zu prüfen ist, wenn die ursprüngliche Substanz in Säuren gelöst wurde, oder wenn Lösungen mit saurer Reaction zur Prüfung vorlagen. —

Man löst den ausgewaschenen Niederschlag in der eben

ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure auf und fügt nach dem Erkalten Natronlauge im Ueberschusse zu. (Ob Natronlauge im Ueberschusse, d. h. als freies Natriumhydrat vorhanden, erkennt man daran, dass die damit befeuchteten Finger schlüpfrig werden; die Reaction mit Curcuma- oder Lackmuspapier beweist selbstverständlich gar Nichts, da $Al^2O^4Na^2$ und $Cr^2O^4Na^2$ ebenfalls alkalisch reagiren.) Es lösen sich in der Natronlauge auf Thonerde und ihr phosphorsaures Salz farblos, Chromoxyd grün; die übrigen Oxyde und Salze werden ebenso, wie durch NH^3 gefällt. Bei Gegenwart von Eisen geht auch Chrom in den Niederschlag.

Die Natronlösung enthält, wenn sie smaragdgrün gefärbt, Chrom als Chromoxydnatron, $Cr^2O^4Na^2$; dieses wird durch Kochen als Hydroxyd $Cr^2(OH^6)$ gefällt. Die nun oder schon ursprünglich farblose Lösung kann Thonerde und Phosphorsäure enthalten. Man prüft einen Theil durch Zusatz von Chlorammonium auf Thonerde: es fällt weisses Hydroxyd $Al^2(OH)^6$ (bez. Phosphat $Al^2P^2O^8$). Den andern Theil säuert man mit Salpetersäure stark an und prüft mit einigen Tropfen molybdäns. Ammonium auf Phosphorsäure. Ein namentlich bei gelindem Erwärmen entstehender gelber Niederschlag von $PO^4(NH^4)^3(MoO^3)^{10}$ würde die Gegenwart derselben darlegen. (Vgl. pag. 34.)

Der durch die Natronlauge entstandene Niederschlag ist gegebenen Falls (vgl. oben) zunächst auf Phosphorsäure und Oxalsäure zu prüfen. (Wenn diese nicht zugegen sein können, so fahre man direct nach IV, pag. 91 fort.) Man löse einen kleinen Theil desselben in Salpetersäure und theile diese Lösung in 2 Hälften. Die eine versetzt man, nach Zusatz von etwas conc. NO^3H, mit molybdäns. Ammonium. Bei Gegenwart von Phos-

phorsäure entsteht sofort oder wenigstens beim Stehen ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat. — Die 2te Hälfte kocht man mit kohlensaurem Natrium. Es werden dadurch die Basen als Hydroxyde und Carbonate gefällt, während die Oxalsäure als Natriumsalz in Lösung geht, z. B.



$$CaC^2O^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2C^2O^4.$$

Die Lösung wird, nach dem Abfiltriren, mit Essigsäure angesäuert, zur völligen Verjagung der CO^2 gelinde erwärmt und dann mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft. Ist diese zugegen, so entsteht ein weisser Niederschlag von oxals. Calcium, CaC^2O^4.

Man untersucht nun den Rest:

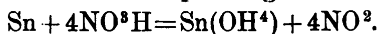
bei Gegenwart von PO^4H^3 und $C^2O^4H^2$ nach I.

bei Gegenwart von PO^4H^3 und Abwesenheit von $C^2O^4H^2$ nach II.

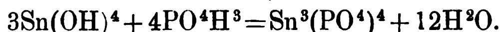
bei Abwesenheit von PO^4H^3 und Gegenwart von $C^2O^4H^2$ nach III.

bei Abwesenheit von PO^4H^3 und $C^2O^4H^2$ nach IV.

I. Bei Gegenwart von PO^4H^3 und $C^2O^4H^2$ löst man den Rest des Niederschlags in conc. Salpetersäure und erhitzt die Lösung mit Zinnfolie im Ueberschuss. Durch das entstehende Zinnhydroxyd wird die Phosphorsäure als Zinn-Phosphat gefällt:



$$Sn + 4NO^3H = Sn(OH^4) + 4NO^2.$$



$$3Sn(OH)^4 + 4PO^4H^3 = Sn^3(PO^4)^4 + 12H^2O.$$

Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Gemenge von Zinnhydroxyd und Zinnphosphat ab, laugt den Rückstand mit heissem Wasser öfters aus (um die in conc. Salpetersäure schwer löslichen Nitrate ebenfalls in Lösung zu bringen) und prüft zunächst mit molybdäns. Ammonium, ob die Phosphorsäure ausgefällt ist. — Die phosphorsäure-freie Lösung versetzt man mit kohlensaurem Na-

trium im Ueberschuss und kocht; die Oxalsäure geht in Lösung, während die Basen (als Hydroxyde und Carbonate) gefällt werden. Dieser Niederschlag wird dann in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Salmiak und Ammoniak gefällt. Es fallen nun nur Eisen, Chrom und Mangan als Hydroxyde aus; sie werden nach IV weiter getrennt. Die von einem etwa entstehenden abfiltrirte Lösung [1]) ist nach Gruppe V und VI auf Baryum, Strontium, Calcium und Magnium zu prüfen.

II. Wenn nur Phosphorsäure zugegen ist entfernt man diese, wie bei I, mit NO^3H und Sn, fällt im Filtrat mit NH^4Cl und NH^3 Eisen, Chrom und Mangan (nach IV. zu trennen!) und prüft das Filtrat dieses Niederschlages nach Gruppe V und VI auf Baryum, Strontium, Calcium, und Magnium.

III. Ist keine Phosphorsäure, aber Oxalsäure zugegen, so kocht man den Rest des durch Natronlauge entstandenen Niederschlages direct mit kohlensaurem Natrium aus, wobei Oxalsäure in Lösung geht. Man filtrirt ab, wäscht gut aus, löst den Rückstand, die Basen enthaltend, in Salpetersäure, fällt mit Salmiak und Ammoniak Eisen, Chrom und Mangan (nach IV weiter zu trennen), filtrirt ab und prüft das Filtrat nach Gruppe V und VI auf Baryum, Strontium, Calcium und Magnium.

IV. Die Niederschläge, welche Chrom, Eisen und Mangan enthalten können, prüft man zunächst auf Chrom. Man schmilzt zu diesem Behufe eine geringe Menge derselben auf dem Platinblech mit etwas Soda und Salpeter zusammen und zieht die Schmelze mit wenig heissem

1) War die Zinnfolie kupferhaltig, so wird das Filtrat blau erscheinen.

Wasser aus. Ist die Lösung gelb gefärbt durch chroms. Kalium, K^2CrO^4), so ist Chrom zugegen. Ist dies der Fall, so schmilzt man den ganzen Rest des Niederschlages im Tiegel mit Soda und Salpeter und laugt nach dem Erkalten das chroms. Alkali mit Wasser aus. Der Rückstand würde Eisen und Mangan als Oxyde enthalten, er wird, wie folgt, weiter geprüft.

Zur Trennung von Eisen und Mangan löst man den Rest des Niederschlages (wenn Cr nicht zugegen war) oder den (nach dem Auslaugen des chroms. Alkalis gebliebenen) Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und versetzt mit essigs. Natrium, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit (von Fe^2Cl^6), in eine rothe (von $Fe^2(C^2H^3O^2)^6$) übergegangen ist. Dann erhitzt man zum Sieden: es fällt das Eisen als basisch essigs. Eisenoxyd, $Fe^2(OH)^4(C^2H^3O^2)^2$, während das Mangan in Lösung bleibt. Letzteres wird mit Schwefelammonium als fleischfarbiges Mangansulfür, MnS, gefällt.

Trennung der vierten Gruppe.

Man zieht den Niederschlag, nachdem man ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen hat, auf dem Filter mit verdünnter, kalter Salzsäure aus. Schwefelmangan und Schwefelzink gehen als Manganchlorür und Zinkchlorid in Lösung. (Man filtrirt ab uud wäscht mit H^2Shaltigem Wasser nach.) Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben auf dem Filter zurück.

Die Lösung erwärmt man bis zu vollständiger Verjagung des noch in ihr enthaltenen H^2S und versetzt mit Natronlauge im Ueberschuss. Mangan fällt als weisses, an der Luft rasch sich bräunendes Hydroxydul, $Mn(OH)^2$, während Zink sich zuerst als Hydroxyd nie-

derschlägt, aber als Zinkoxydnatron, $Zn(ONa)^2$, wieder in Lösung geht. Es kann aus der abfiltrirten, alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff als weisses Zinksulfid, ZnS, gefällt werden.

Das auf dem Filter zurückgebliebene, in Salzsäure unlösliche Gemenge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt löst man in Königswasser unter Erwärmen auf. Man verjagt dann die Hauptmenge der überschüssigen Säure, versetzt tropfenweise mit Natronlauge (zur Neutralisation) bis eben ein bleibender Niederschlag von Hydroxyden entsteht, fügt dann Essigsäure im Ueberschuss hinzu und versetzt schliesslich mit einer conc. Lösung von salpetrigs. Kalium in nicht zu geringer Menge. Ist Kobalt zugegen, so entsteht direct oder nach einigem Stehen ein gelber, krystallinischer Niederschlag von salpetrigs. Kobaltoxydkali, $Co^2(NO^2)^{12}K^6$. Man filtrirt nach mehrstündigem Stehen ab und prüft das Filtrat mit Natronlauge, ob eine apfelgrüne Fällung von Nickelhydroxydul, $Ni(OH)^2$, entsteht. (Man prüfe den Nickelniederschlag jedenfalls auf sein Verhalten in der Phosphorsalzperle.)

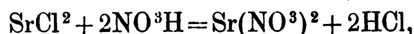
Trennung der fünften Gruppe.

Die Carbonate werden zunächst in wenig Salzsäure aufgenommen, so dass eine möglichst concentrirte Lösung der Chloride erhalten wird.

Einen kleinen Theil dieser Flüssigkeit prüft man auf sein Verhalten zu Gypslösung ($CaSO^4$). Ensteht nach Zusatz derselben weder direct, noch nach einiger Zeit ein Niederschlag, so sind Baryum und Strontium abwesend. Man versetzt den Rest der Lösung mit Ammoniak und oxals. Ammon, worauf bei Gegen-

wart von Calcium eine weisse Fällung von *oxals. Calcium*, CaC^2O^4, eintritt.

Bringt *Gypslösung direct* weisse Fällung hervor, so ist *wahrscheinlich Baryum* zugegen; entsteht die Trübung erst *nach einiger Zeit*, so ist wahrscheinlich nur *Strontium* vorhanden. — *In beiden Fällen* verdampft man den Rest der Lösung auf dem Wasserbade zur *völligen Trockne* und zieht den *gepulverten* Rückstand mit *starkem Alkohol* aus. Es bleibt *Baryumchlorid* zurück, während $SrCl^2$ und $CaCl^2$ sich lösen. Man filtrirt durch ein *ungenässtes* Filter ab und prüft den Rückstand von $BaCl^2$, ob er die *Flamme grün färbt*. — Den abfiltrirten Alkohol verdunstet man und sieht zu, ob überhaupt etwas in Lösung gegangen ist. Die etwa zurückbleibenden Chloride führt man durch 2maliges Abdampfen mit *überschüssiger*, *conc.*, *chlorfreier Salpetersäure* in die *Nitrate* über,



$$SrCl^2 + 2NO^3H = Sr(NO^3)^2 + 2HCl,$$

und behandelt diese, wie oben, wieder mit *starkem Alkohol*. *Strontiumnitrat* bleibt ungelöst zurück (auf die *carminrothe* Färbung der Flamme zu prüfen), *Calciumnitrat* geht in Lösung. Die alkoholische Lösung desselben befreit man durch Erwärmen von Alkohol, fällt etwa noch vorhandene Spuren von Sr und Ba mit *Schwefelsäure*, filtrirt eventuell ab und prüft mit Ammoniak und *oxals. Ammon* auf *Calcium*.

Trennung der sechsten Gruppe.

Man prüfe zunächst *einen Theil* der Lösung durch Zusatz von *phosphors. Natrium* auf *Magnium*. Ist dieses vorhanden, so entsteht direct oder wenigstens nach einiger Zeit ein *krystallinischer Niederschlag* von *phosphors. Ammon-Magnesia*, $PO^4MgNH^4 \cdot 6H^2O$.

— Ist Magnesia nicht vorhanden, so verfährt man mit dem Rest der Lösung nach I; ist sie zugegen, nach II.

I. Der Rest der magnesiafreien Lösung wird zur Trockne verdampft und in einem Porzellan- oder Platintiegel gelinde geglüht, so lange noch Ammonsalze entweichen. Bleibt kein Rückstand, so sind Kalium und Natrium nicht zugegen. Bleibt ein Rückstand, so wird er in möglichst wenig Wasser aufgenommen und die concentrirte Lösung in 2 Theile getheilt.

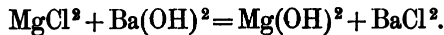
Den einen Theil prüft man nach Zusatz von essigs. Natrium mit Weinsäurelösung auf Kalium. Ist dieses zugegen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von saurem weins. Kalium, $C^4H^4O^6HK$, direct oder wenigstens nach einiger Zeit.

Den zweiten Theil versetzt man zur Prüfung auf Natrium mit einer klaren, frisch bereiteten Lösung von saurem pyroantimons. Kalium, $Sb^2O^7H^2K^2$. Natriumsalze geben damit direct oder beim Stehen einen krystallinischen Niederschlag von saurem pyroantimons. Natrium, $Sb^2O^7H^2Na^2$. (Die auf Natrium zu prüfende Lösung darf nicht sauer reagiren, sonst fällt flokige Antimonsäure. Man neutralisire gegebenen Falls mit etwas Ammoniak.)

Zur Prüfung geringer Rückstände auf Kalium- und Natriumverbindungen kann auch das Verhalten derselben in der nicht leuchtenden Flamme benutzt werden. Na ertheilt gelbe, K violette Färbung. Die Na-flamme verdeckt die K-flamme; zur Erkennung der K-flamme benutze man ein blaues Glas oder ein Indigoprisma. (Vgl. pag. 2.)

II. Ist in der Lösung Magnesia vorhanden, so muss diese zunächst entfernt werden. Man verdampft den Rest zur Trockne, verjagt, wie oben, die Ammonsalze

und nimmt den Rückstand in Wasser und etwas Salzsäure auf. (Die *Ammonsalze* würden die Fällung der Magnesia beeinträchtigen, vgl. pag. 6; der Rückstand löst sich in Wasser nicht mehr vollständig, weil die Magnesiasalze beim Glühen zum Theil *basisch* werden.) Die Lösung wird in der Siedhitze mit Barytwasser gefällt. Es fällt Magniumhydroxyd, $Mg(OH)^2$



$$MgCl^2 + Ba(OH)^2 = Mg(OH)^2 + BaCl^2.$$

(Ausserdem wird eventuell vorhandene SO^4H^2 gefällt.) Das Magniumhydroxyd wird abfiltrirt, das Filtrat wird mit *kohlens. Ammon* von Baryum befreit, und die von *kohlens. Baryum* abfiltrirte Lössung, wie bei I angegeben, auf K und Na geprüft.

Zur Prüfung auf *Ammonsalze* gibt man zur ursprünglichen Substanz oder Lösung etwas *Natronlauge* und erwärmt. Es entweicht gegebenen Falls *Ammoniakgas*, am *Geruch* und am Verhalten zu *feuchtem Curcumapapier* (*Bräunung*) sowie zu einem mit *Essigsäure* befeuchteten Glasstabe zu erkennen. Es bilden sich in letzterem Falle in der Nähe des Glasstabes *Nebel von essigs. Ammon.*

VI.

PRÜFUNG AUF SÄUREN.

Der Prüfung auf Säuren hat immer die Prüfung auf die Basen vorauszugehen. Je nach den vorhandenen Basen, wie auch nach den Resultaten der Vorprüfung wird die Zahl der überhaupt in Frage kommenden Säuren grösser oder kleiner sein. In Lösungen z. B., die Silber enthalten, wird man nicht auf Chlorwasserstoff prüfen; ist Baryum in einer Lösung, so wird Schwefelsäure jedenfalls fehlen etc. — In neutralen Flüssigkeiten werden bei Gegenwart schwerer Metalle nur sehr wenige Säuren zu berücksichtigen sein, da die Salze der schweren Metalle in Wasser zum grossen Theile unlöslich sind. Reagiren die Lösungen sauer, so ist natürlich auch auf alle diejenigen Säuren Rücksicht zu nehmen, die mit den vorhandenen Basen Salze bilden, welche in Säuren löslich sind. (Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei den Säuren besprochen.)

Sind schwere Metalle vorhanden, so müssen sie häufig entfernt werden, ehe man zur Prüfung auf Säuren schreiten kann. — Wenn möglich, geschieht dies durch Zusatz von kohlens. Natrium im Ueberschuss, wodurch die Metalle als Carbonate oder Oxyde gefällt werden. Die abfiltrirte Lösung neutralisirt man nun wieder, und zwar den einen grössern Theil mit NO^3H, den kleinern (zur Prüfung auf NO^3H) mit Essigsäure. Es ist gut dabei gelinde zu erwärmen, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben. — Zinnoxyd und Arsen entfernt man durch Schwefelwasserstoff; dabei kann durch Oxydation des H^2S Schwefelsäure entstehen.

Salze, die in Wasser unlöslich sind, behandle man zur Prüfung auf Säuren direct mit kohlensaurem Natrium, ohne sie vorher zu lösen. Beim Kochen geht dann die Säure als Natriumsalz in Lösung, während die Base als Oxyd oder Carbonat zurückbleibt. Die Lösung der Natriumsalze wird dann, wie oben, neutralisirt.

Bezüglich des Nachweises der Säuren bei Aufschliessungen ergibt sich das Nöthige aus dem im betreffenden Abschnitte (bei »Lösung«) Gesagten.

Man prüft zunächst in neutraler Lösung das Verhalten zu den drei Gruppenreagentien: $BaCl^2$, $Pb(C^2H^3O^2)^2$ und $Ag^2(NO^3)^2$.

Welche Säuren mit denselben Niederschläge geben, sowie das Verhalten der Niederschläge ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Niederschlag bei Anwesenheit von	$BaCl^2$	$Pb(C^2H^3O^2)^2$	$Ag^2(NO^3)^2$
Schwefelsäure: . . .	weiss (in HCl unlöslich) . .	weiss unlöslich in NO^3H	. . . . . . — . . . . . .
Kieselfluorwasserstoff:	weiss (in HCl unlöslich) .	~~weiss (in NO^3H unlöslich)~~ .	. . . . . . — . . . . . .
Schweflige Säure: . .	weiss (in HCl löslich, Entwicklung von SO^2) . . .	~~weiss (lösl. in NO^3H)~~ . .	weiss (löslich in NO^3H; beim Kochen grau werdend) . . .
Unterschweflige Säure:	weiss (in viel H^2O lösl.; lösl. in HCl: SO^2 u. S.) . . .	weiss (löslich in NO^3H; Abscheidung v. S)	weiss (lösl. in NO^3H; schwärzt sich rasch) . . . .
Phosphorsäure: . . .	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	gelb (löslich in NO^3H) . . .
Borsäure:	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	weiss (lösl. in NO^3H; m. H^2O Zers.)
Fluorwasserstoff: . .	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	. . . . . . — . . . . . .
Kohlensäure:	weiss (in HCl löslich; Aufbrausen)	weiss (lösl. in NO^3H; Aufbrausen)	weiss (lösl. in NO^3H; b. Kochen gelblich bis braun) . . . .
Kieselsäure:	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	gelb (löslich in NO^3H) . . .
Arsenige Säure: . .	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	gelb (löslich in NO^3H) . . .
Arsensäure:	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	rothbraun (lösl. in NO^3H) .
Chromsäure:	weiss (in HCl löslich) . .	gelb (lösl. in NO^3H) . .	purpurroth (löslich in NO^3H)
Oxalsäure:	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	weiss (löslich in NO^3H) . .
Weinsäure:	weiss (in HCl löslich) . .	weiss (lösl. in NO^3H) . .	weiss (lösl. in NO^3H; b. Kochen Abscheidung v. Ag) . . . .

Niederschlag bei Anwesenheit von	$BaCl^2$	$Pb(C^2H^3O^2)^2$	$Ag^2(NO^3)^2$
Chlorwasserstoff:	—	weiss (krystall., in heissem H^2O löslich)	weiss (käsig, in NO^3H unlösl.)
Bromwasserstoff:	—	weiss (in Wasser sehr schwer löslich)	gelblichweiss (in NO^3H unlösl.)
Jodwasserstoff:	—	gelb (kryst., i. heiss. H^2O lösl.)	gelb (in NO^3H unlöslich)
Cyanwasserstoff:	—	weiss (in H^2O unlöslich, in NO^3H lösl.)	weiss (käsig, in NO^3H unlöslich)
Ferrocyanwasserstoff:	—	weiss (in NO^3H unlösl.)	weiss (in NO^3H unlöslich)
Ferridcyanwasserstoff:	—	—	gelb (in NO^3H unlöslich)
Schwefelwasserstoff:	—	schwarz (in NO^3H b. Erwärmen löslich)	schwarz (in NO^3H b. Erwärmen löslich)
Salpetrige Säure:	—	gelbe Färbung	weiss (in viel H^2O löslich)
Unterchlorige Säure:	—	weiss wird braun: (PbO^2)	weiss = Ag^2Cl^2
Salpetersäure:	—	—	—
Chlorsäure:	—	—	—
Essigsäure:	—	—	—

Aus der Farbe der Niederschläge, aus dem Verhalten zu den Lösungsmitteln etc. lassen sich dann schon in der Regel ziemlich sichere Schlüsse bezüglich der vorhandenen Säuren ziehen, wenn man gleichzeitig berücksichtigt, welche überhaupt zugegen sein können. Würde z. B. ein Niederschlag mit Ag^2NO^3 in NO^3H löslich sein, so wären ClH, BrH etc. ohne Weiteres ausgeschlossen. Wäre der $BaCl^2$-Niederschlag in Säuren unlöslich, so wäre SO^4H^2 (oder $SiFl^6H^2$) zugegen u. s. w.

Die Gegenwart aller dieser Säuren wäre aber noch weiter zu constatiren, wie folgt:

Schwefelsäure: Vorprüfung: Schwefelfleck. — Der mit $Pb(C^2H^3O^2)^2$ entstehende Niederschlag von $PbSO^4$ ist auf seine Löslichkeit in weins. Ammon zu prüfen. — Man prüfe nie eine Lösung auf Schwefelsäure, die mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde; SO^4H^2 lässt sich auch bei Gegenwart der Basen in sauren Lösungen nachweisen.

Kieselfluorwasserstoff: Ausser der Nichtfällbarkeit durch $Pb(C^2H^3O^2)^2$ noch durch das Verhalten zu Kalisalzen zu constatiren (vgl. pag. 31).

Schweflige Säure: Vorprüfung: Schwefelfleck. Schon bei der Prüfung auf Basen beim Ansäuern am Geruch zu erkennen. Characteristisch ist auch das Verhalten des Silbersalzes, sowie das Verhalten von SO^2 zu jodsaurem Kalium. Bezüglich des Nachweises neben unterschwefliger Säure vgl. pag. 32.

Unterschweflige Säure: Vorprüfung: Schwefelfleck. Beim Ansäuern der Salze: SO^2 und Schwefelabscheidung. Silbersalz schwärzt sich rasch. — Unterschwefligsaure Alkalien werden erst bei genügendem Silberzusatz gefällt, da das Silbersalz in unterschwefligs. Alkali löslich ist.

Zur Prüfung auf Schwefelsäure etc. zerstört man durch HCl die unterschweflige Säure, filtrirt nach gelindem Erwärmen ab und prüft das Filtrat.

Phosphorsäure: Characteristisch ist noch das Verhalten zu Magnesiamischung und zu molybdäns. Ammon. (Arsensäure muss vorher sorgfältig durch H^2S entfernt sein!)

Borsäure: Durch das Verhalten zu Curcumapapier und die grüne Färbung der Weingeistflamme zu erkennen. (Andere Substanzen, welche ebenfalls die Flamme grün färben, müssen selbstverständlich fern gehalten werden.)

Fluorwasserstoff: Aetzt Glas (vgl. pag. 36).

Kohlensäure: Die beim Ansäuern unter Aufbrausen entweichende geruchlose Kohlensäure ist auf ihr Verhalten zu Baryt- oder Kalkwasser zu prüfen.

Kieselsäure: Durch das Verhalten in der Phosphorsalzperle nachzuweisen.

Arsenige Säure, **Arsensäure**, **Chromsäure**: sind schon in der Vorprüfung und bei den Basen aufzufinden. Bezüglich des Nachweises von As^2O^3 neben As^2O^5 und umgekehrt vgl. pag. 28 u. 29.

Oxalsäure:, **Weinsäure:** Durch das Verhalten der Kalksalze characterisirt und auch eventuell neben einander nachzuweisen.

Chlorwasserstoff. Bromwasserstoff. Jodwasserstoff. Cyanwasserstoff. Unterscheiden sich durch ihr Verhalten zu Ammoniak: Ag^2Cl^2 ist in verdünntem NH^3 leicht löslich, ebenso $Ag^2(CN)^2$; Ag^2Br^2 ist in conc. NH^3 löslich, Ag^2J^2 ist in Ammoniak unlöslich.

Löst sich daher der in NO^3H unlösliche Silberniederschlag in NH^3 auf, so ist JH abwesend, dagegen können ClH, CNH und BrH zugegen sein. Man prüfe dann auf CNH mittelst der auf Bildung von Berlinerblau be-

ruhenden Reaction (vgl. pag. 44), auf BrH mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser (vgl. pag. 42). Ist nun weder BrH, noch CNH zugegen, so zeigt die Löslichkeit des Niederschlags in NH^3 die Gegenwart von HCl an. — Ist BrH zugegen, so ist auf HCl durch Destillation mit $K^2Cr^2O^7$ und SO^4H^2 zu prüfen (vgl. pag. 41). — Ist CNH zugegen, so bringe man die trockenen Silbersalze in ein Porzellantiegelchen und glühe: $Ag^2(CN)^2$ zerfällt in C^2N^2 und Ag. Den Rückstand aus Ag und eventuell Ag^2Cl^2 und Ag^2Br^2 bestehend, ziehe man mit NO^3H in der Siedhitze aus: löst er sich völlig, so war ClH und BrH abwesend. Bleibt ein Rückstand, so ist Ag^2Br^2 oder Ag^2Cl^2 zugegen. (Auf BrH hat man schon geprüft, siehe oben; war dieses nicht zugegen, so ist der Rückstand nur auf seine Löslichkeit in NH^3 zu prüfen: ob Ag^2Cl^2; war dagegen BrH vorhanden, so wäre er mit Na^2CO^3 zu schmelzen. Es entstehen dann NaBr und NaCl, und die Schmelze wäre auf ihr Verhalten zu $Cr^2O^7K^2$ und SO^4H^2 zu prüfen.)

Löst sich der Niederschlag in NH^3 nicht oder nicht vollständig, so constatire man zuerst die Gegenwart oder Abwesenheit von JH durch Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff (vgl. pag. 43). Tritt Violettfärbung ein, so füge man tropfenweise Chlorwasser hinzu, bis entweder Entfärbung eintritt (Abwesenheit von BrH) oder die bisher durch die Jodfärbung verdeckte gelbe Farbe der Lösung von Brom in Cs^2 zum Vorschein kommt. (Vgl. pag. 42.) Die Prüfung auf CNH ist wie oben vorzunehmen. — Ebenso gilt für den Nachweis von ClH das oben Gesagte, wenn BrH und CNH gleichzeitig zugegen sind. Sind diese dagegen abwesend, so kann ClH neben JH durch die Löslichkeit in NH^3 nachgewiesen werden.

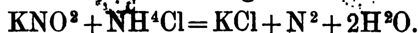
Es ist noch zu erinnern, dass Chlor-, Brom-, Jod- und

Cyansilber in unterschwefligs. Alkalien löslich sind; man entferne deshalb bei Gegenwart von unterschwefligs. Salzen die unterschweflige Säure mit NO^3H.

Ferrocyanwasserstoff: } In der Vorprüfung Eisenperle
Ferridcyanwasserstoff: } und Cyangeruch (oder NH^3).
Durch das Verhalten zu Eisensalzen nachzuweisen und zu unterscheiden.

Schwefelwasserstoff: Die Sulfide geben sich schon in der Vorprüfung zu erkennen. — Bei Zerlegung mit NO^3H oder Königswasser erfolgt Schwefelabscheidung; Salzsäure allein bewirkt Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn sie überhaupt einwirkt.

Salpetrige Säure: Beim [illegible] der Salze Entwicklung von rothen Dämpfen. — Reaction mit Eisenvitriol und Schwefelsäure. — Die Salze geben mit Jodkalium und Stärke auf Zusatz von SO^4H^2: Blaufärbung (vgl. pag. 48). — Soll neben NO^2H auf Salpetersäure geprüft werden, so ist die salpetrige Säure durch Kochen mit Salmiaklösung zu zerstören:



$$KNO^2 + NH^4Cl = KCl + N^2 + 2H^2O.$$

Unterchlorige Säure: Mit Salzsäure: Chlorentwicklung. Ferner characteristisch das Verhalten zu Blei- und Mangansalzen.

Salpetersäure: Reaction mit Eisenvitriol und Schwefelsäure. — Mit Jodkalium und Stärkekleister geben die salpetersauren Salze erst auf Zusatz von Zink die Blaufärbung. (Vgl. bei salpetriger Säure.)

Soll neben JH und BrH auf Salpetersäure geprüft werden, so sind diese vorher durch schwefels. Silber oder essigs. Blei zu entfernen.

Chlorsäure: Verhalten zu Salzsäure und concen-

trirter Schwefelsäure (vgl. pag. 50). Die chlors. Salze geben beim Glühen Chloride.

Essigsäure: Characterisirt durch das Verhalten zu Eisenchlorid und durch die Bildung von Essigäther beim Erhitzen mit conc. SO^4H^2 und Alkohol.

Druckfehlerverzeichniss.

Seite 3 Zeile 9 von unten lies: $2NaCl$ statt $2NH^4Cl$.
» 15 » 7 » oben » $=Ag^2(NH^3)^2(OH)^2$ statt $+2NH^3AgOH$.
» 22 » 5 » unten » $2SbS^3(NH^4)^3$ statt $SbS^3(NH^4)^3$.
» 32 » 8 » unten » Ag^2SO^3 statt $AgSO^3$.
» 49 » 12 » oben » $3Ag^2(ClO)^2 = Ag^2(ClO^3)^2 + 2Ag^2Cl^2$.
» 55 » 5 » unten » Bläuung des rothen Lackmuspapieres.
» 61 » 2 » oben » schiefliegenden statt sehiefliegenden.
» 61 » 6 » oben » Öhr statt Ohr.
» 63 » 4 » oben » PO^3Na statt PO^2Na.
» 82 » 6 » oben » Phosphorsaures und oxalsaures Calcium statt Phosphorsaures Calcium.
» 82 » 1 » unten » mit farblosem statt farblosen.
» 83 » 11 » oben » FeS statt Fes.
» 90 » 15 » oben » $Cr^2(OH)^6$ statt $Cr^2(OH^6)$.
» 90 » 4 » unten » pag. 92 statt pag. 91.
» 91 » 9 » unten » $Sn(OH)^4$ statt $Sn(OH^4)$.
» 92 » 8 » oben » Niederschlag abfiltrirte statt abfiltrirte.
» 93 » 1 » oben » gefärbt (durch statt gefärbt durch.
» 100 sind in der 3. Columne (Verhalten zu Bleiacetat) Zeile 3 und Zeile 4 zu vertauschen:

(Schwefelsäure:) weiss (in NO^3H unlöslich)
(Kieselfluorwasserstoff:) . . . — . . . . .

» 102 Zeile 6 von oben liess $Ag^2(NO^3)^2$ statt Ag^2NO^2.
» 104 » 7 » unten » CS^2 statt Cs^2.

---

in Tübingen

te der

. herausgegeben

gen.
roch. M. 11. –
» M. 12. –
» M. 12. –
» M. 12. –

r physischen
logie heraus
übersetzt
J – XXX mit
soweit solch

arates

rbigen Lichtes

K. von Vierordt,

...or u. Vorstand des physiologischen Instituts an der Universität Tübingen.

Mit Tabellen und 3 lithogr. Tafeln.

gr. 8. broch. ℳ 2. 50.

Die

...uantitative Spectralanalyse

in

ihrer Anwendung

auf

Physiologie, Physik, Chemie und Technologie

von

Karl von Vierordt,

...or u. Vorstand des physiologischen Instituts an der Uni...

Mit vier lithographirten Tafeln.

gr. 4. broch. ℳ 6. –

NAME	DATE DUE

